PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 12 — 15. Juni 1929 — Redaktionsschluß für Nr. 14 am 1. Juli 1929. — 30. Jahrgang

INHALT:

Zusammenfassende Berichte:

R. Ladenburg, Die Starkeffekte höherer Atome und ihre quantentheoretische Deutung. S. 369.

Originalmitteilungen:

A. Dadieu u. K. W. F. Kohlrausch, Beiträge zur Kenntnis des Ramaneffektes. S. 384.

K. Höjendahl, Das Dipolmoment als charakteristische Gruppeneigenschaft. S. 391.

A. Eucken u. L. Meyer, Zur Frage der Additivität molekularer Dipolmomente. S. 397.

S. Tarassenko, Bemerkungen über den Reibungswiderstand und das Druckgefälle. S. 403.

Besprechungen:

C. F. Thompton, Probability and its Engineering Uses. S. 408.

Th. Vahlen, Deviation und Kompensation. S. 408.

Tagesereignisse. S. 408.

Personalien. S. 408.

Angebote. S. 408.

ZUSAMMENFASSENDE BERICHTE.

Besorgt von R. Seeliger.

Die Starkeffekte höherer Atome und ihre quantentheoretische Deutung.

Von R. Ladenburg.

(Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie in Berlin-Dahlem.)

1. Kurze Übersicht über die Erscheinungen.
2. Quantentheoretische Deutung des linearen und des quadratischen Effekts.
3. Die Gesetzmäßigkeit des quadratischen Effektes.
4. Der lineare Effekt und Effekte höherer Ordnung.
5. Auftreten neuer, „verbotner" Linien und ihre theoretische Deutung.
6. Aufspaltung in polarisierte Komponenten.
7. Zusammenfassung.

1. Kurze Übersicht über die Erscheinungen.

Die Balmerlinien des Wasserstoffes werden im elektrischen Feld in eine mit wachsender Laufzahl der Linien zunehmende Zahl von Komponenten symmetrisch aufgespalten, deren Abstand von der Normallage der Linien proportional der ersten Potenz der Feldstärke anwächst (linearer Effekt). Bei den meisten Linien höherer Atome ist die elektrische Beeinflussung unvergleichlich viel schwächer. Speziell die „wasserstoffunähnlichen" Linien, wie die der Hauptserie und scharfen Nebenserie von *He*, *Li*, *Na*, *K* usw., erfahren geringe einseitige Verschiebungen (z. T. gleichzeitig unsymmetrische Aufspaltungen) in polarisierte Komponenten, die angenähert dem Quadrat der Feldstärke F proportional sind, so lange diese nicht allzu groß ist; mit steigender Feldstärke geht dieser „quadratische" Effekt allmählich in einen linearen symmetrischen Effekt über. Allgemein wächst die Beeinflussung durch das elektrische Feld rasch mit der Gliednummer in der Serie und ist für die verschiedenen Linien einer Serie nach Art und Vorzeichen — letzteres mit wenigen Ausnahmen — derselbe.

Nur die Linien der diffusen Nebenserie ($2P - nD$, $n = 3, 4, 5 \ldots$), speziell die von *He* und *Li*, zeigen eine mit dem Effekt an den Balmerlinien vergleichbare starke Veränderung im elektrischen Feld, nämlich Aufspaltung in viele Teillinien, die meistens proportional der ersten Potenz der Feldstärke ist. Die nähere Untersuchung hat gelehrt, daß ein Teil dieser Komponenten aufzufassen ist als Linien neuer Serien $2P - nP$, $-nF$, $-nG$ usw., d. h. als Kombinationslinien von Termen, die ohne Einwirkung elektrischer Felder nicht kombinieren („verbotene Übergänge"). Die Intensitäten dieser Linien wachsen z. T. rasch mit der Feldstärke an. Andererseits werden einzelne Teillinien bei bestimmter Feldstärke geschwächt oder ganz ausgelöscht. Bei hinreichender Feldstärke beobachtet man ferner an den meisten Teillinien polarisierte Komponenten. Bei manchen Elementen treten auch isoliert liegende neue Linien im elektrischen Felde auf, deren Intensität meistens mit der Feldstärke rasch anwächst und deren Lage sich gleichzeitig mehr oder weniger rasch verschiebt; sie konnten in vielen Fällen ebenfalls als Kombinationslinien von Termen gedeutet werden, die ohne äußeres Feld nicht oder nur bei sehr starker Anregung kombinieren.

2. Quantentheoretische Deutung des linearen und des quadratischen Effekts.

Die reziproke Wellenlänge einer Spektrallinie ist erfahrungsgemäß darstellbar durch die Differenz zweier „Terme“:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = T'' - T',$$

die wir (mit Stark) als Grundterm (T'') und Laufterm (T') bezeichnen — durch den letzteren unterscheiden sich die verschiedenen Linien einer Serie, den ersteren haben sie gemeinsam. Im Energiemaß (T multipliziert mit hc) besitzen diese Terme nach Bohr die Bedeutung von Energieniveaus, durch deren Zusammenwirken die Spektrallinie entsteht. Sie entsprechen nach der Wellenmechanik bestimmten Schwingungszuständen eines oder mehrerer Elektronen, die wir modellmäßig kurz als „Bahnen“ der Elektronen bezeichnen wollen.

Das Wasserstoffatom, dessen Terme die Werte $\frac{R}{n^2}$ besitzen — R = Rydbergzahl, $n = 1, 2 \ldots$ —, repräsentiert im allgemeinen (abgesehen von den „Kreisbahnen“) einen Dipol, da der elektrische Schwerpunkt S der „Elektronenbahn“ nicht mit dem Kern zusammenfällt. Läßt man ein homogenes elektrisches Feld auf das H-atom einwirken — etwa parallel der durch den Kern gelegten Z-achse —, so erhält das Elektron eine zusätzliche potentielle Energie, die der Feldstärke F proportional ist sowie dem Abstand $\bar{z}$ des Schwerpunktes S der Elektronenbahn von der durch den Kern senkrecht zu Z gelegten Ebene:

$$E_p = \Delta E = F\bar{z}. \qquad (1)$$

Diese potentielle Energie ist nach der Störungstheorie zugleich die gesamte Energieänderung ΔE, die das Elektron im Felde erfährt, und daher wird nach der Grundgleichung der Quantentheorie

$$E = h \cdot \nu, \quad \Delta E = h \Delta \nu \qquad (2)$$

die Änderung des zugehörigen Terms proportional der einwirkenden Feldstärke. So entsteht der lineare Starkeffekt der Wasserstofflinien.

Enthält das Atom mehrere Elektronen, so kann man die Wirkung, die auf das „Leuchtelektron“ von den übrigen Atomelektronen ausgeübt wird, nach Bohr und Sommerfeld angenähert durch eine Zentralkraft beschreiben, die zur Coulombschen Kraft des Kerns hinzutritt und eine Rotation der „Bahn“ — eine „Perihel-drehung“ — bewirkt. Der Unterschied des zu einem bestimmten Zustand des Atoms gehörigen Terms vom Wasserstoffterm gleicher Hauptquantenzahl $\frac{R}{n^2}$ — die „Wasserstoffdifferenz“ T_n bzw. der relative Unterschied $\delta = 1 - \frac{T_n}{R/n^2}$, der Termdefekt genannt wird — ist ein Maß für die Größe der Zentralkraft und für die Geschwindigkeit der Periheldrehung. Solange die äußere Feldkraft dieser „störenden“ Zentralkraft gegenüber klein ist, fällt infolge der Rotation der Schwerpunkt S im Mittel mit dem Kern zusammen, und die mittlere Zusatzenergie E_p im äußeren elektrischen Felde wird zugleich mit $\bar{z}$ in erster Annäherung Null. Ein linearer Starkeffekt tritt dann nicht auf. Das äußere Feld erzeugt nur eine Polarisation des Atomzustandes, der Schwerpunkt S wird gegen den Kern um eine der Feldstärke proportionale Strecke verschoben, und die entsprechende Energieänderung, das halbe Produkt aus der so entstehenden Polarisation in die Feldstärke*), wird dem Quadrat der Feldstärke F proportional und zugleich um so größer, je geringer der Termdefekt δ ist[1]). Ist δ jedoch relativ klein bzw. wird bei wachsender Feldstärke diese größer als die Zentralkraft des inneren Feldes, so geht der quadratische Effekt allmählich in einen linearen Effekt über (vgl. § 4, auch bezgl. des relativistischen H-atoms).

3. Die Gesetzmäßigkeit des quadratischen Effektes.

Der quadratische Effekt wird in gewisser Annäherung beschrieben durch die von R. Becker für die Alkalien auf Grund der Bohrschen Theorie abgeleitete Formel[2])

$$\Delta\left(\frac{1}{\lambda}\right) = -\frac{\Delta\lambda}{\lambda^2} = \frac{3}{32}\frac{F^2 e^6}{R^3 c^4 h^4} \cdot \frac{n^6}{\delta} \left[\frac{2n^2k^2 - 3k^4 + m^2(2k^2 - n^2)}{n^2 k^2}\right] \qquad (3)$$

$$= 6{,}19 \cdot 10^{-9} \cdot \mathfrak{F}^2 \cdot \frac{n^6}{\delta} \cdot B,$$

wobei $\mathfrak{F}$ die Feldstärke in Kilovolt/cm ist, δ der Termdefekt (s. o.) und B, die voranstehende eckige Klammer, nur von den Quantenzahlen abhängt und stets von der Größenordnung 1 ist. n ist die Laufzahl, die nicht mit der Hauptquantenzahl

*) Schreibt man für diese Polarisation $P = \alpha F$, so wird die Energieänderung, nämlich die Arbeit, die gegen das wirksame Feld aufzuwenden ist, um den betrachteten Zustand zu erzeugen:

$$\Delta E = -\int_0^F \alpha \, dF = -\frac{\alpha}{2} F^2 = -\frac{1}{2} P.F.$$

1) Die numerierten Anmerkungen beziehen sich auf den Literaturnachweis am Schluß dieses Berichts.

übereinzustimmen braucht*), k ist in der alten Bezeichnung die azimutale oder Neben-Quantenzahl, m kennzeichnet die räumliche Quantelung im äußeren elektrischen Felde. Diese Formel gibt nur die Einwirkung des Feldes auf einen einzelnen Term, wegen der Proportionalität mit n^6 wächst der Effekt jedoch so rasch mit n, daß meistens die Beeinflussung des Grundterms gegenüber der des Laufterms vernachlässigt werden kann, so daß man die Formel angenähert auch für die Wellenzahländerung der Linie benutzen kann. Aus dieser Proportionalität des Effektes mit der 6. Potenz der Laufzahl folgt übrigens die von Stark schon frühzeitig aus seinen Versuchen abgeleitete Tatsache, daß für die Größe des Starkeffektes einer Serienlinie ihr Laufterm maßgebend ist[2a]). Allerdings gilt dies „Gesetz der übereinstimmenden Effekte", wie es Stark nennt, nur bei mäßiger Feldstärke, solange nämlich keine Aufspaltung in polarisierte Komponenten eintritt; die Zahl und Art dieser Komponenten hängt, wie wir in § 6 sehen werden, wesentlich auch vom Grundterm ab. Die Beckersche Formel berücksichtigt ferner nicht die Multiplizität der Terme; außerdem gilt sie ableitungsgemäß**) nur für relativ große, aber nicht für allzu große Werte des Termdefekts und ist überhaupt nur als der erste, aber sehr wichtige Schritt zur Lösung des Problems zu betrachten. Sie eignet sich besonders für einen übersichtlichen Vergleich mit der Erfahrung, da sie den anschaulichen und aus den Spektraltermen unmittelbar zu entnehmenden Zahlenwert des Termdefekts enthält. Ferner zeigt die Formel, daß das Vorzeichen von $\Delta\lambda$ entgegengesetzt ist dem des Quotienten B/δ, und da B nur für die Terme $2P$ kleiner als Null ist***), hat in allen andern Fällen $\Delta\lambda$ das entgegengesetzte Vorzeichen wie δ. Daher ist mit obiger Ausnahme das Vorzeichen von $\Delta\lambda$ für alle Glieder einer Serie dasselbe. Hinsichtlich der Komplexstruktur der Linien und der Vorstellung der in den Rumpf eindringenden Bahnen ist die Beckersche Formel von W. Thomas[3]) wesentlich ergänzt und erweitert worden; aus der Wellenmechanik Schroedingers hat Unsoeld[4]) eine entsprechende Formel abgeleitet, in der aber statt des Termdefekts die Abweichungen des betrachteten Terms von den Nachbartermen auftreten, die sich bezüglich der Nebenquantenzahl um + 1 oder — 1 unterscheiden. Auch die Unsoeldsche Formel ist nur eine vorläufige Lösung, ihr Gültigkeitsbereich ist ableitungsgemäß ähnlich beschränkt wie der der Beckerschen Formel; übrigens geht sie für große Quantenzahlen genau in diese über.

Wie weit die Formeln mit der Erfahrung an *He*, den Alkalien und einigen anderen Atomen übereinstimmen, zeigt Tabelle I. Verglichen sind die für 28,5 KV/cm berechneten Verschiebungen

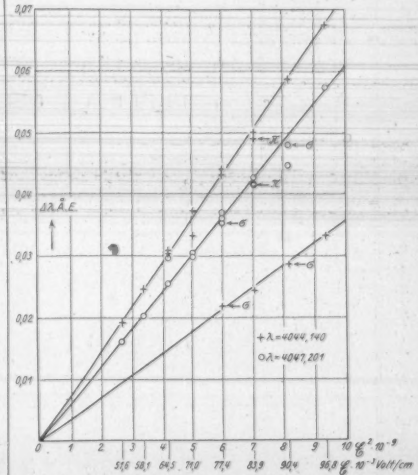


Fig. 1.

Elektrische Aufspaltung und Verschiebung der Linien des 2. Gliedes der Hauptserie des K nach Grotrian u. Ramsauer[5]) in Abhängigkeit von der Feldstärke; rein quadratischer Effekt.

mit den bei der gleichen Feldstärke beobachteten; wenn nur bei anderer Feldstärke Beobachtungen vorliegen, sind die gemessenen Werte auf 28,5 KV/cm unter Annahme eines quadratischen Effektes umgerechnet[5]). In Betracht kommen nur Linien der Haupt- und der scharfen Nebenserien, d. h. S- und P-Terme. Die D-Terme sind bereits allzu wasserstoffähnlich (ihre δ-Werte zu klein), so daß der Effekt nicht quadratisch, sondern linear ist. Dasselbe gilt von den höheren P-Termen von *Par—He*, wenn die Feldstärke groß ist. Im übrigen sieht man aus der Tabelle, daß das Vorzeichen und die Größenordnung überall stimmen, auch bei so verschiedenen großen Effekten, wie z. B. an den D-Linien

*) Da die „Laufzahl" eines Terms nicht immer eindeutig festliegt, entsteht eine gewisse Unsicherheit bei der praktischen Anwendung der Formel. Jedoch kompensiert die durch Wahl einer andern Laufzahl bedingte gleichzeitige Änderung des Termdefekts δ vielfach diese Unsicherheit bis zu einem gewissen Grade.

**) Bei allzu großen oder zu kleinen δ verliert die Elektronenbahn jede Ähnlichkeit mit einer rotierenden Ellipse, so daß die benutzte Annäherung nicht mehr gilt.

***) Außerdem ist B für die Terme $3D$, $4F$ usw. kleiner als Null; doch ist für diese Terme δ meist schon so klein, daß die Formel nicht mehr gilt.

Tabelle I. Quadratischer Starkeffekt.

Element	λ	Serie	δ	$\Delta 1/\lambda$ bei 28,5 KV/cm: Theoretisch nach Becker	Theoretisch nach Thomas	Theoretisch nach Unsoeld	Experimentell	beobachtet bei ... KV/cm*)	
	S-terme								
Par—He ...	4438	$2P-5S$	$-0{,}059$	$-1{,}3$	—	$-2{,}4$	$-3{,}8$	28,5	Stark u. Kirschbaum[11]) 1914
							$+1{,}7$	36,4	Nyquist[17]) 1917
	3650	$2S-5S$					$+2{,}7$	27,3	Foster[27]) 1927
							$+2{,}1$	87	,,
O—He	4121	$2p-5s$	$-0{,}131$	$-0{,}59$	—	—	$+0{,}6$	26,2	Nyquist[17]) 1917
Ne	5189	$2p_1-5s_2$	$-0{,}141$	$-0{,}54$	—	—	$+0{,}48$	29,6	,,
Li	4273	$2p-5s$	$-0{,}18$	$-0{,}42$	$-0{,}72$	$-0{,}9$	$+0{,}82$	80	Lüssem[6]) 1916
Ag	3982	$2p_1-5s$	$-0{,}256$	$-0{,}29$	—	—	$+0{,}3$	48	Takamine[13]) 1919
Par—He ...	4169	$2P-6S$	$-0{,}049$	$-4{,}5$	—	$-8{,}8$	-10	28	Stark u. Kirschbaum[11]) 1914
							$-7{,}5$	26,3	Nyquist[17]) 1917
O	5019	$2p_1-6s$	$-0{,}080$	$-2{,}8$	—	—	$+3{,}6$	28	Yoshida[12]) 1919
O—He	3868	$2p-6s$	$-0{,}170$	$-2{,}1$	—	—	$+4{,}7$	27,5	Liebert[8]) 1918
Li	3986	$2p-6s$	$-0{,}148$	$-1{,}5$	$-2{,}6$	$-3{,}4$	$-2{,}5$	50	Lüssem[6]) 1916
	P-terme			nach Becker $m=1$	nach Becker $m=2$	nach Unsoeld π	nach Unsoeld σ		
Par—He ...	5096	$2S-3P$	$+0{,}0075$	$+0{,}3$	$+0{,}28$	$+0{,}38$	$+0{,}28$	$(+0{,}64)$?	140	Takamine u. Kokubu[8]) 1919
Na	5890 D_2-linie	$3s-3p_2$	$-1{,}005$	$-0{,}0022$	$-0{,}0019$	$-0{,}0027$ $\pi\sigma_1$	$-0{,}0013$ σ_2	$-0{,}0022\,\pi\sigma_1$ / $\sim 0{,}000\,\sigma_2$	160	Ladenburg[31]) 1924
						nach Thomas			
Par—He ...	3965	$2S-4P$	$+0{,}0058$	$+3{,}8$	$+2{,}5$	$+4{,}2$	$+2{,}8$	$+3{,}4$	34	Foster[27]) 1927
								$+2{,}5\,(\pi)$	28,5	Stark u. Kirschbaum[11]) 1914
	4911	$2P-4P$						$+2{,}0\,(\sigma)$		
								$2{,}3$	28,5	Liebert[8]) 1918
								$2{,}9\,(\pi)$	24	Foster[27]) 1927
								$2{,}6\,(\sigma)$		
O—He	3188	$2s-4p$	$-0{,}034$	$-0{,}64$	$-0{,}43$	—	—	$(-0{,}78)$	70	Takamine u. Kokubu[8])

Par—He ...	3614	$2S-5P$	+ 0,0049	+ 21	+ 14	+ 22	+ 25	+ 27	28	Liebert[6]) 1918
								+ 18,5	28	Foster[20]) 1924
	4383	$2P-5P$						+ 24	28	Liebert 1918
								+ 14 (π)	28,9	Foster 1927
								+ 19 (π)		
Li_2	2563	$2s-5p$	− 0,019	− 5,4	− 3,2	− 4,45	− 4,0	− 4,6	26	Stark u. Kirschbaum
	4148	$2p-5p$						+ 5,5	80	Stark[6]) 1915
								− 5,4	27,4	Liebert 1918
O—He	2945	$2s-5p$	− 0,028	− 4,0	− 2,6	—	—	(− 2,8)	70	Takamine u. Kokubu
	4046	$2p-5p$						− 2,7	100	J. Koch[15]) 1915
K	4044	$4s-5p_2$	− 1,35	− 0,91 bei 97 KV/cm	− 0,57	− 0,44	− 0,18	− 0,41 bei 97 KV/cm		Grotrian u. Ramsauer[8]) 1927
						nach Thomas		− 0,21		
Par—He ...	3448	$2S-6P$	+ 0,0042	+ 72	+ 47,5			+ 34	38	Liebert
								+ 38	28 Effekt linear	Foster
				bei 7 KV/cm:						
	4141	$2P-6P$		+ 5,0	+ 3,0	+ 4,9	+ 3,3	+ 5 (π)	7 quadrat	,,
								+ 5 (σ)		
Li	3922	$2p-6p$	− 0,0154	− 21,7	− 13,3	− 15,7	− 14,3	− 13	80	Stark
OHe	2829	$2s-6p$	− 0,023	− 14,2	− 8,6	—	—	− 16	27,5	Liebert
K	3447	$4s-6p_2$	− 0,97	− 3,1 bei 84 KV/cm	− 1,9	− 1,5	− 0,36	− 1,4 bei 84 KV/cm		Grotrian u. Ramsauer
						nach Thomas		− 0,5		
Par—He ...	4007	$2P-7P$	+ 0,0042	+ 216	+ 12,9	—	—	+ 53	28 Effekt linear	Foster
				bei 7 KV/cm:						
				+ 13	+ 8,1	+ 14,6	+ 9,8	+ 11	7 quadrat	,,
O—He	2764	$2s-7p$	− 0,0195	− 26,4	− 15,8	—	—	− 42	27,5	Liebert
	3711	$2p-7p$						− 20	27,5	

*) Bei der unter „beobachtet" angegebenen Feldstärke wurden die Messungen tatsächlich ausgeführt; aus den gemessenen Werten sind die in der vorangehenden Reihe angegebenen Werte durch Umrechnung auf 28,5 KV/cm bei Annahme quadratischer Feldabhängigkeit errechnet.

des $Na\left(\Delta\frac{1}{\lambda}=-2\cdot10^{-3}\right)$ und an der Linie $2P-5S$ von $Par-He\left(\Delta\frac{1}{\lambda}\sim+20\right)$. Abweichungen von 50 Proz. kommen allerdings vor. Die Aufspaltung in polarisierte π- und σ-Komponenten, die in der Tabelle an einzelnen Linien angegeben ist, wird in § 6 genauer besprochen werden.

Was die quadratische Feldabhängigkeit betrifft, so ist sie an den Hauptserienlinien der Alkalien sowie an etlichen Linien des *He* sicher nachgewiesen[6]). Fig. 1 zeigt die Ergebnisse einer sorgfältigen Meßreihe von Grotian und Ramsauer[6]) am zweiten Hauptseriendublet des *K* zwischen 50 und 100 KV/cm, wobei die beobachteten Wellenlängenänderungen in der Tat im Verhältnis 1:4 zunehmen. Wegen der Aufspaltung in π- und σ-Komponenten sei wieder auf § 6 verwiesen.

4. Der lineare Effekt und Effekte höherer Ordnung.

Wenn die Feldstärke allmählich zunimmt und die störende Zentralkraft der andern Elektronen auf das Leuchtelektron übertrifft — d. h. wenn die Frequenzänderung durch das äußere Feld größer wird als die Wasserstoffdifferenz des Laufterms einer Linie, ändert sich der Charakter der elektrischen Beeinflussung, und der quadratische Effekt geht allmählich in einen linearen Effekt über. Man kann sich vorstellen, daß die „Periheldrehung" so langsam wird im Vergleich zu der durch das äußere Feld erzeugten Präzession, daß das Atom ebenso wie ein *H*-atom als Dipol wirkt. Dann wird auch der Starkeffekt „wasserstoffähnlich"[2]) (vgl. dazu Fig. 6 und 7). Die Beobachtungen an den $2P-6P$ und $2P-7P$-linien des *Par-He* bestätigen diese einfache Folgerung der Theorie, wie im vorangehenden bereits besprochen wurde (vgl. Tab. I): bei 7 KV/cm ist der Effekt quadratisch, bei 28 KV/cm bereits linear. Ferner tritt an den Linien der diffusen Nebenserien des *He*, *Li* und andrer Elemente (*Hg*, *Cd*, *Zn*, *Au*, *Ag* ...), deren Laufterme (*D*-terme) sich von den Wasserstofftermen gleicher Hauptquantenzahl wenig unterscheiden, meist schon bei mäßigen Feldstärken ein linearer Effekt auf. Auf Einzelheiten wird in den folgenden Paragraphen näher eingegangen werden.

Bei immer weiter wachsender Feldstärke dürfen die 2. und höheren Potenzen der Feldstärke nicht mehr vernachlässigt werden[7]), und es treten Effekte höherer Ordnung hinzu, die in einer Rotverschiebung sämtlicher Starkeffekt-Komponenten einer Linie bestehen. Diese Effekte sind außer an den *H*-linien der Balmerserie bisher nur an einigen Linien der diffusen Nebenserien des *He* beobachtet worden[8]).

Auch beim *H* ist wenigstens theoretisch der Übergang des quadratischen in den linearen Effekt untersucht worden, und zwar von Kramers[9]): berücksichtigt man nämlich die relativistische Abhängigkeit der Masse des Elektrons von der Geschwindigkeit (einschließlich der Eigendrehung des Elektrons), so ist die Aufspaltung der Wasserstofflinien in die Feinstrukturkomponenten bis zu einem gewissen Grade als das Analogon der verschiedenen Serienarten höherer Atome anzusehen und kann wie diese durch eine störende Zentralkraft beschrieben werden. Daher ist auch der Starkeffekt der Feinstrukturkomponenten der *H*-linien grundsätzlich derselbe wie der der Serienlinien höherer Atome. Er konnte allerdings bisher wegen der allzu großen Breite der Wasserstofflinien nicht oder nur unvollkommen beobachtet werden. Kramers aber hat diesen Effekt und den Übergang in den linearen, tatsächlich beobachteten Effekt auf Grund der Bohrschen Quantentheorie bis in alle Einzelheiten berechnet und viele der Ergebnisse gefunden, die wir in den vorangehenden Paragraphen besprochen haben und in den folgenden besprechen werden, z. B. das Auftreten „verbotener" Linien im elektrischen Feld (vgl. § 5).

Das gleiche Problem ist nach der Quantenmechanik von Schlapp und von V. Rojansky behandelt worden[9a]), ersterer hat die Theorie in der von Darwin und Dirac gegebnen Form benutzt. Die gefundenen Ergebnisse unterscheiden sich von denen die Kramers gefunden, darin, daß bei sehr geringen Feldstärken F nur die höchsten Feinstrukturniveaus eines Wasserstoffterms proportional F^2 aufspalten, die andern dagegen proportional der 1. Potenz von F. Daher sollen nach dieser Theorie auch einige Feinstrukturkomponenten der *H*-linien elektrische Trennungen proportional F selbst zeigen (vgl. hierzu auch W. Pauli jr.[9]). Eine experimentelle Prüfung dieser Folgerung scheint bisher sehr schwierig. Auf den Starkeffekt höherer Atome ist diese Theorie von Schlapp und Rojansky bisher noch nicht übertragen worden.

5. Auftreten neuer, „verbotner" Linien.

Die bemerkenswerteste Wirkung elektrischer Felder auf wasserstoffunähnliche Atome ist das Auftreten neuer Serienlinien, nämlich von Kombinationslinien solcher Terme, die ohne störende Wirkung fremder elektrischer Kräfte nicht miteinander kombinieren können; ihre Frequenz ist daher gleich der Summe oder Differenz der Frequenzen von Linien des Spektrums des ungestörten Atoms. Mit wachsender Feldstärke verschieben

sich die „neuen, ohne Feld verbotenen" Linien nach kürzeren oder längeren Wellen, wobei ihre Intensität vielfach rasch anwächst und wobei meist Aufspaltungen in polarisierte Komponenten entstehen. Diese grundlegende Erscheinung wurde zuerst von John Koch[14]) an *He*, kurz darauf von J. Stark[15]) an *Li* beobachtet, wobei die Serien $P - nP$, $S - nS$ und $S - nD$ ($n = 3, 4, 5 \ldots$) gefunden wurden[16]); (betreffs Bezeichnung und Charakterisierung der Terme durch die Nebenquantenzahl k bzw. l vgl. Tab. II).

Tabelle II

Nebenquantenzahl		Termbezeichnung	
k	l	alt	neu
1	0	s, S	S
2	1	p, P	P
3	2	d, D	D
4	3	b, B	F
5	4	e, E	G
6	5	f, F	H
7	6	g, G	J

Außer diesen (etwas isoliert liegenden) Linien treten im elektrischen Feld meist dicht bei den Linien $P - nD$ und $S - nD$ neue Linien auf, die als Kombination desselben P- bzw. S-terms mit den F-, G-, H- . . . termen gleicher Hauptquantenzahl n anzusehen sind. Es sind dies eben die Teillinien, in die diese Linien der diffusen Neben- bzw. Hauptserie scheinbar aufspalten. Dies wurde schon von Stark auf Grund seiner Versuche an *He*- und *Li*-linien im homogenen elektrischen Feld vermutet[16]), von Bohr an Aufnahmen von Nyquist nach der Lo- Surdomethode des inhomogenen Feldes mit Sicherheit erkannt[21]), da die scheinbaren Komponenten mit abnehmender Feldstärke nicht in die ohne Feld allein auftretenden $P - nD$-linien einmünden (vgl. Fig. 2 u. 3).

Die genauere Durchführung dieser Vorstellung, daß es sich hier um das Auftreten neuer, ohne Feld verbotner Kombinationslinien handelt, und ihre einwandfreie experimentelle Bestätigung rührt vor allem von Tschulanowsky[18]), Hansen, Takamine u. Werner[19]) und von Stuart Foster[20]) her. Auf Einzelheiten dieser älteren Arbeiten soll hier nicht eingegangen[10]), sondern nur auf zwei Umstände kurz hingewiesen werden. Schon die D-terme der Bogenspektra der Elemente, an denen diese Erscheinungen bisher beobachtet wurden (vor allem *He, Li, Cu, Au, Ag, O, Cd, Zn, Hg*), unterscheiden sich relativ wenig vom Wasserstoffterm gleicher Hauptquantenzahl R/n^2, dies gilt a fortiori von den F, G, H- . . termen, so daß die Linien $P - nF$, $-nG$, $-nH$ . . . ohne störendes Feld zwischen den Linien $P - nD$ und $P - \frac{R}{n^2}$ liegen müßten; im elektrischen Feld erscheinen sie daher in unmittelbarer Nähe der $P - nD$-linien, als ob sie deren Teillinien wären. Da ferner die Nebenquantenzahl stets kleiner als die Hauptquantenzahl n ist, muß mit wachsendem n d. h. mit wachsender Gliednummer die Zahl der neu auftretenden Kombinationslinien regelmäßig wachsen — z. B. kann neben der Linie $P - 4D$ nur die Linie $P - 4F$, neben $P - 5D$ können die Linien $P - 5F$ und $P - 5G$ neu auftreten usf. So erklärt sich auch das Anwachsen der Komponenten der Balmerlinien mit wachsender Laufzahl; denn diese sind auch nichts als neue ohne Feld verbotene Kombinationen der Feinstrukturterme (vgl. Kramers[9])).

In elementarer Weise kann man nach Bohr korrespondenzmäßig das Auftreten neuer Kombinationslinien im elektrischen Felde verständlich machen[21]) [24]). Grade wie in einer mehrfach periodischen, rein mechanischen Bewegung durch „störende" äußere Kräfte Kombinationsschwingungen der Partialbewegung erzeugt werden, müssen auch in der mehrfach periodischen Bewegung des Elektrons durch ein „störendes" elektrisches Feld neue Frequenzen entstehen, die als Summe oder Differenz der Frequenzen der harmonischen Komponenten der ungestörten Bewegung aufzufassen und deren Amplituden der äußeren Kraft proportional sind. Ist ω_n die Umlaufzahl des Elektrons, ω_l die Zahl der Periheldrehungen pro Sekunde und ist τ eine beliebige ganze positive Zahl, so enthält die Fourierzerlegung der ungestörten Bewegung die Komponenten $\tau\omega_n \pm 1\omega_l$. Durch Addition bzw. Subtraktion entstehen daher die Frequenzen $\tau\omega_n \pm 0\omega_l$ und $\tau\omega_n \pm 2\omega_l$. Das bedeutet nach dem Korrespondenzprinzip, daß im elektrischen Felde neue Serien auftreten, bei denen sich die (azimutale) Nebenquantenzahl l gar nicht oder um ± 2 ändert. Die Proportionalität zwischen der Amplitude dieser neuen Kombinationen und der Feldstärke bedingt, daß die Intensität dieser Linien dem Quadrat der Feldstärke proportional ist.

In exakter Weise läßt sich das Auftreten der neuen Kombinationslinien unter der Einwirkung elektrischer Felder auf Grund der Quanten- und Wellenmechanik ableiten: ganz allgemein folgt nämlich aus relativ einfachen Symmetriebetrachtungen nach Wigner[28]), daß alle „Auswahlregeln", die das Auftreten von Kombinationen bei Abwesenheit äußerer Felder beschränken, durch ein elektrisches Feld aufgehoben werden; es sind daher im elektrischen Felde alle Kombinationen $\Delta l = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3$ usw. möglich. Zugleich ergibt sich, daß die Aufspaltung der Terme und die Polarisation der Linien durch die-

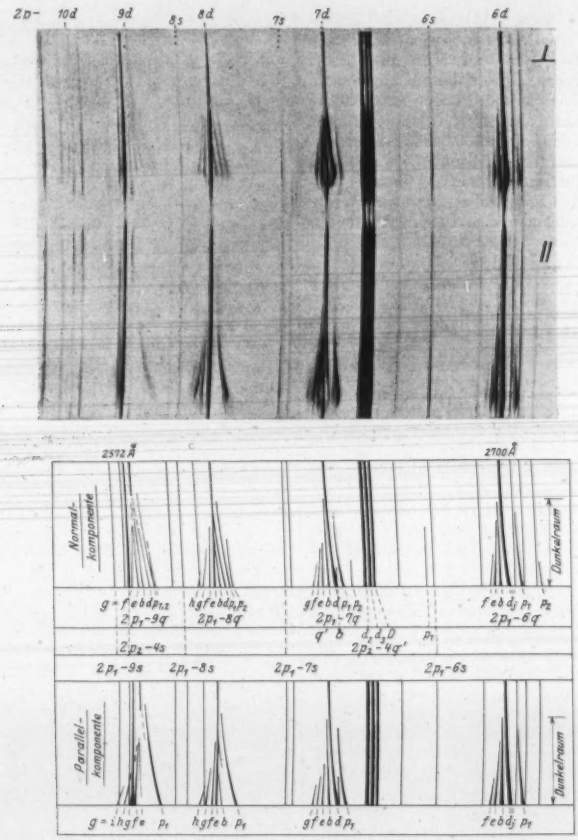


Fig. 2 u. 3.

Elektrische Aufspaltung der $2p$—$6d$, —$7d$, —$8d$, —$9d$, Linien des *Hg* nach Hansen, Takamine und Werner[19]; Deutung der Teillinien als neue, ohne Feld „verbotne" Kombinationslinien 2—np, —nb, —ne, —nf, deren Lage ohne Feld nicht mit den $2p$—nd-linien zusammenfallen würde. Bezeichnung ist noch die alte, vgl. Tabelle II.

selbe Quantenzahl m und durch die gleiche Auswahlregeln wie im magnetischen Felde bestimmt ist, wobei jedoch die Terme mit gleich großem positiven und negativen m-Wert die gleiche Energie besitzen. Dies wird in § 6 näher ausgeführt. Daselbst finden sich auch die Ergebnisse der quantenmechanischen Berechnung der elektrischen Verschiebung und der Feldabhängigkeit der Intensitäten einer Reihe von Linien des Par- und Ortho-Heliums, die Stuart Foster[27]) durchgeführt hat.

Vorher gehen wir noch kurz auf die — historisch ältere — Berechnung des quadratischen Effektes und der Intensitäten neu auftretender Linien auf Grund der quantentheoretischen Dispersionsformel ein (W. Thomas[22]), W. Pauli jr.[23, 24])). Diese Formel liefert die Polarisation des Atoms unter dem Einfluß einer auftreffenden Welle der Frequenz ν. Läßt man diese Frequenz gegen o konvergieren, so erhält man das durch ein äußeres konstantes elektrisches Feld erzeugte elektrische Moment des Atoms und damit

die ihr proportionale Energie- und Termänderung des entsprechenden Atomzustandes. Man findet so, daß diese in erster Annäherung dem Quadrat des elektrischen Feldes proportional ist (vgl. Anm. *), S. 370) — zur quantitativen Berechnung der Termänderung bedarf man allerdings der Kenntnis der Wahrscheinlichkeitskoeffizienten der ohne äußeres Feld möglichen Übergänge des Atoms, da, wie Ladenburg und Kramers zeigten[25]), diese Übergangswahrscheinlichkeiten für die Dispersion und daher allgemein für die Beeinflussung des Atoms durch äußere Kräfte maßgebend sind.

Ferner erhält man die Intensitäten der im Felde neu auftretenden Kombinationslinien, indem man die Kramers-Heisenbergschen Formeln, für das „inkohärente" Moment — die „inkohärente Streustrahlung" — benutzt und die Frequenz der auffallenden Welle wieder gegen o konvergieren läßt. Wie nämlich die genannten Forscher zeigten[26]), entsteht neben dem kohärenten Moment, deren Frequenz gleich der der auffallenden Welle ν ist, ein inkohärentes Moment anderer Frequenz. Und zwar ist diese erzwungene Frequenz ν' gleich der Summe bzw. der Differenz von ν und einer Eigenfrequenz des Atoms ν_{PQ}. Das Moment der Frequenz $\nu' = \nu \pm \nu_{PQ}$ ist proportional der Amplitude der auffallenden Welle und außerdem abhängig von Frequenzen ν_{PR}, $\nu_{PR'}$ usw. und ν_{QR}, $\nu_{QR'}$ usw. und den zugehörigen Übergangswahrscheinlichkeiten, wo R, R', R'' Nachbarzustände sind, mit denen P und Q ohne äußere Einwirkung kombinieren

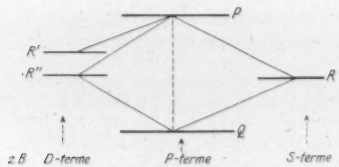


Fig. 4.

können (vgl. Fig. 4). Da für solche Übergänge Δl (bzw. Δk) $= \pm 1$ ist, wird im allgemeinen der Übergang P—Q ohne äußeres Feld „verboten" sein. Unter der Einwirkung eines statischen äußeren Feldes (lim $\nu = o$) entsteht so ein Moment der Frequenz ν_{PQ}, d. h. der Übergang P—Q wird ohne Feld erzwungen. Seine Intensität (proportional dem Quadrat des erzeugten Momentes) ist daher proportional dem Quadrat der äußeren Feldstärke und abhängig von den Frequenzen und Intensitäten der ohne Feld möglichen Übergänge PR, PR' . . . . und QR, QR' . . . Die Konsequenzen dieser Überlegungen sind an einer Reihe von Linien des *He*-Spektrums von Takamine und Werner experimentell geprüft und bestätigt worden[25]); im einzelnen hat sich gezeigt, daß die Intensitäten der im Feld neu auftretenden Linien $2P$—$4P$ des *Par-He* und $2p$—$4p$ des *Ortho-He* zwischen 7 und 14 KV/cm proportional dem Quadrat der Feldstärke wachsen. Weitere Bestätigungen der Theorie hat Jane Dewey[26]) ebenfalls im Kopenhagener Institut an Intensitäten der Linien $2P$—nQ und $2p$—nq des *He* erbracht ($n = 4, 5, 6, 7$; $Q = P, D, F$ usw.), die z. T. dem Quadrat, z. T. höheren Potenzen der Feldstärke proportional sind und in gesetzmäßiger Abhängigkeit zu den Intensitäten benachbarter Linien des ungestörten Atoms stehen. Jedoch muß betont werden, daß keineswegs die Intensitäten aller im Feld neu auftretender Linien mit der Feldstärke oder mit höheren Potenzen der Feldstärke wachsen — einzelne Linien ändern ihre Intensität im Feld gar nicht oder nehmen mit wachsender Feldstärke an Intensität ab und verschwinden sogar für bestimmte Feldstärken vollständig. Die theoretische Beschreibung dieser Einzelheiten ist nach der älteren Quantentheorie nicht möglich und ist der Quanten- und Wellenmechanik vorbehalten. In der Tat ist es Stuart Foster[27]) gelungen zu zeigen, daß in einigen charakteristischen Fällen an Linien des *He* die beobachteten Verschiebungen und Intensitätsänderungen weitgehend durch die Quantenmechanik berechnet werden können. Dabei muß aber die Aufspaltung der Linien in polarisierte Komponenten berücksichtigt werden, auf die wir nunmehr näher eingehen wollen.

6. Aufspaltung in polarisierte Komponenten.

In der Tat treten in elektrischen Feldern neben der scheinbaren Aufspaltung vieler Linien in Komponenten, die in Wahrheit als neue Kombinationslinien anzusehen sind, auch wirkliche Aufspaltungen in verschieden polarisierte Komponenten auf. Die Zahl und Intensität der bei „normalen" Multipletts auftretenden π- und σ-Komponenten in relativ schwachen Feldern*) kann man nach Bohr und Kramers[9]) in elementarer Weise aus dem Zeemaneffekt ableiten: Aus der Möglichkeit der „adiabatischen" Überführung eines Systems aus einem elektrischen in ein magnetisches Feld folgt, daß in beiden Fällen die gleiche Zahl von Zuständen entsteht, so daß die Quantenzahl m, die die Impulskomponente parallel dem äußeren Feld festlegt, im elektrischen Feld dieselben Werte annimmt und derselben

*) d. h. in solchen Feldern, in denen die durch das Feld erzeugte Frequenzänderung klein gegen die Frequenzdifferenzen der Multiplettlinien ist.

„Auswahlregel" folgt wie im magnetischen Felde, d. h. $m = j, j-1, \ldots -(j-1), -j$, wobei j die Quantenzahl des gesamten Drehimpulses des Atoms vorstellt; ferner ändert sich bei der Kombination zweier Terme m entweder gar nicht, dann ist der elektrische Vektor der Linie parallel dem äußeren Felde („$\Delta m = 0$ gibt eine π-Komponente"); oder m ändert sich um ± 1, dann ist der elektrische Vektor senkrecht zum äußeren Felde („$\Delta m = \pm 1$ gibt eine σ-Komponente"). Ein wichtiger Unterschied entsteht aber durch die Verschiedenheit der Symmetrieeigenschaften des elektrischen und magnetischen Feldes. Der elektrische Vektor ist polar, der magnetische ist axial, d. h. im Magnetfeld ist auch eine Umlaufsrichtung festgelegt. Daher bleibt bei Umkehrung des Vorzeichens von m die Energie im elektrischen Felde ungeändert — im Gegensatz zum magnetischen Felde, wo die Zustände mit gleich großem, aber entgegengesetztem m-Wert verschiedene Energie besitzen[24]). Im elektrischen Felde spaltet daher jeder Term in die gleichen Teilterme wie im magnetischen Felde, nur fallen die Niveaus mit $+m$ und $-m$ zusammen*). Dies ist offenbar das elektrische Analogon zur Prestonschen Regel des Zeemaneffekts. Auch die relativen Intensitäten der Starkeffektkomponenten müssen sich aus denen des Zeemaneffektes berechnen lassen, indem entsprechende Summenregeln gelten. Ferner lehrt eine wellenmechanisch-gruppentheoretische Symmetriebetrachtung**), daß (bei ungestrichenen Termen) die Kombination $m = 0 \nrightarrow m = 0$ „verboten" ist, wenn sich die Differenz $j - l$ zwischen der inneren Quantenzahl j und der Nebenquantenzahl l um eine ungerade Zahl ändert.

Wenn die durch das äußere Feld bewirkte Verschiebung oder Aufspaltung nicht mehr klein ist gegen die Multiplettaufspaltung (d. h. wenn das Feld nicht mehr „schwach" ist), sind die bisherigen Überlegungen nicht mehr ganz richtig. Die Verhältnisse werden einfach und leicht übersehbar, wenn das Feld sehr stark wird, d. h. wenn die Feldverschiebung groß ist gegen die Multiplettaufspaltung. Dann nämlich verhalten sich die Linien wie Singletlinien der gleichen n- und l-Werte, die Komponente von l (statt von j) in der Feldrichtung wird maßgebend, die Quantenzahl m kann die Werte $l, l-1, \ldots -(l-1), -l$ annehmen[33]) (elektrisches Analagon zum Paschen-Backeffekt).

*) Beim „longitudinalen" Effekt, d. h. bei Beobachtung parallel dem äußeren Feld, gibt es daher auch bei den H-linien keine rechts- und linkszirkularpolarisierte, sondern nur unpolarisierte Komponenten.

**) Nach einer freundlichen mündlichen Mitteilung von E. Wigner, s. a. W. Pauli jr.[23]). Diese Regel gilt für beliebig starke Felder.

Die vorangehenden Überlegungen wurden zum ersten Male an den D-Linien des *Na* bestätigt[31]), wobei die D_2-Linie eine stärker verschobene π- und σ_1-Komponente sowie eine schwächer verschobene σ_2-Komponente, die D_1-Linie nur eine unpolarisierte verschobene Linie liefert*) (vgl. Tab. II). Dann hat Stuart Foster[27]) an den verschiedenen Serien des *He*, besonders des *Par-He* (wegen des *Ortho-He* vgl. unten), im einzelnen gezeigt, daß bei jeder Serie ein charakteristischer Typus („pattern") entsteht der durch eine bestimmte Zahl von π- und σ-Komponenten gekennzeichnet ist. Im Anschluß an diese Untersuchungen sind in der folgenden Tabelle für eine Reihe von Serien nach obiger Vorschrift die theoretisch zu erwartenden Teilniveaus und die Komponenten nach Zahl und Polarisation zusammengestellt; zugleich ist eine größere Zahl von Beispielen angegeben, in denen diese Typen experimentell untersucht und die erwarteten Komponenten nach Zahl und Polarisation tatsächlich beobachtet worden sind.

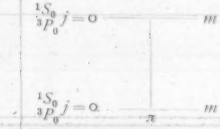
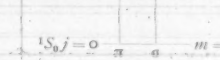
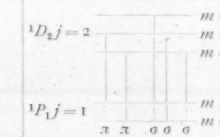
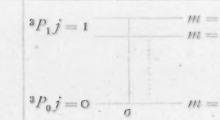
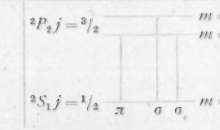
Übrigens lehren diese Typen unmittelbar, daß Starks „Gesetz der übereinstimmenden Effekte" (vgl. § 3) nicht mehr gilt, wenn man die Aufspaltung in polarisierte Komponenten berücksichtigt — dann ist eben nicht allein der Laufterm, sondern auch der Grundterm für den Effekt maßgebend.

Die Richtigkeit der durch unsere Überlegung erhaltenen „Typen" wird — abgesehen von den in der Tabelle angeführten Beispielen und den von Foster selbst gegebenen Belegen — besonders eindrucksvoll durch Versuche von Ishida und Kamijima an den verschiedensten Bogenlinien des Par- und Orthoheliums erwiesen[32]); die Verfasser haben zwar mit kleiner Dispersion, aber dafür mit außerordentlich großen Feldstärken gearbeitet, die z. T. bis 600 KV/cm angegeben sind. Während die S_0—S_0-Linien des *Par-He* der Theorie gemäß nur eine — sehr schwach verschobene — π-Komponente, und die S_0—P_1 und P_1—S_0 Kombinationen nur je 1π- und 1σ-Komponente liefern, geben die P_1—P_1-Linien je 2, bei höherem Feld deutlich getrennte π- und σ-Komponenten; und die P_1—D_2-Linien geben im elektrischen Feld nicht nur die erwarteten P—F- und P—G-Kombinationen usw., sondern diese spalten ebenso wie die P—D-Linien selbst in der Tat in je 2 π- und 3 σ-Komponenten. Bei den *Ortho-He*-linien liegt meist der Fall des „sehr starken" Feldes vor, da die „natürliche" Aufspaltung dieser Linien (in Triplets, die ja unter den üblichen Bedingungen als Dublets erscheinen) sehr gering ist. So gibt die $2s$—$3s$-Linie

*) Hier sind auch die höchsten bisher erreichten Feldstärken als „schwach" im obigen Sinne anzusprechen (vgl. Anm. *) S. 377).

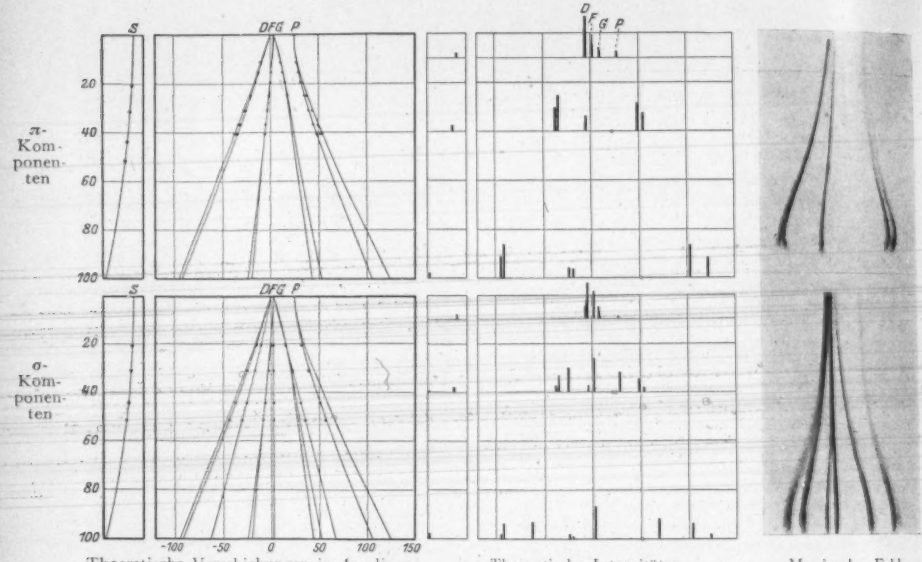
Tabelle III.

Starkeffekttypen.

Serienart	Anzahl der π-Komponenten	Anzahl der σ-Komponenten	Niveauschema	Element	Beispiel		Beobachter
$^1S_0 - {}^1S_0$ $^2P_0 - {}^3P_0$	1	0		*Par-He* *O-He* *Hg*	$2S-5S$ $2S-6S$ $2s-6s$ (vgl. dazu S. 378) $2p_2-np_2$	3650 3467 2850	Liebert Foster Foster u. a. Hansen Takamine u. Werner[19]
$^1S_0 - {}^1P_1$ $^1S_0 - {}^1D_1$ etc.	1	1		*Par-He*	$2P-5S$ $2S-4P$	4438 3956	Foster u. a. Foster u. a.
$^1P_1 - {}^1S_0$ $^1S_0 - {}^3P_1$				*Hg*	$1S-2p_2$	2537	Hanle[34]
$^1P_1 - {}^1P_1$	2	2		*Par-He*	$2P-4P$ $-5P$ $-6P$	4911 4383 4143	Foster u. a.
$^1P_1 - {}^1D_2$ $-{}^1F_3$ $-{}^1G_4$	2	3		*Par-He* *O-He*	$2P-4D$ $2p-4d$ $-4f$ $-5f$	4922 4472 (4472) (4025)	Foster u. a.
$^3P_1 - {}^3P_0$	0	1		*Hg*	$2p_2-np_2$		Hansen Takamine u. Werner[19]
$^2S_1 - {}^2P_2$	1	2		*Na* *K*	$3s-3p_2$ $4s-5p_2$ $-6p_2$	5890 4044 3446	Ladenburg[31] Gortrian u. Ramsauer[6]

($\lambda = 4277$) nur eine selbst bei 500 KV/cm wenig verschobene π-Komponente, gerade wie die $2s-6s$-Linie nach Foster[27]) und die $^1S_0-{}^1S_0$-linien des *Par-He*, während die Kombination $^3S_1-{}^3S_1$ nach unseren Überlegungen 2π- und 2σ-Komponenten liefern sollte; ferner geben die Linien $2p-3p$, $-4p$, $-5p$ und $-6p$ sogar nur 1π- und 1σ-Komponente, während die entsprechenden $^1P_1-{}^1P_1$-linien des *Par-He* im elektrischen Felde 2π- und 2σ-Komponenten haben. Doch scheint dies kein Widerspruch gegen die Theorie zu sein, sondern an der allzugeringen Aufspaltung der π-Komponenten zu liegen (vgl. die unten dargelegte quantenmechanische Theorie Fosters[27])).

Dagegen weiß man seit Nyquist[17]), daß einzelne Komponenten, die erst durch das elektrische Feld sichtbar werden, mit wachsendem Feld im Gegensatz zur elementaren Theorie tatsächlich verschwinden. Dies tritt, wie Foster



Theoretische Verschiebungen in $\Delta\nu$, die gemessnen Werte sind als Punkte eingetragen

Theoretische Intensitäten

Maximales Feld 40,4 KV/cm

Fig. 5.

Elektrische Aufspaltung der $2P-5D$-linie (λ 4388) des *Par-He*; Kombinationslinien $2P-5P$, $-5F$, $-5G$ und polarisierte Komponenten nach Stuart Foster[27]). Besonders bemerkenswert ist das Verschwinden der π-Komp. der $2P-5G$-linie bei ~ 40 KV/cm Vergleich zwischen Beobachtung und Theorie.

und andere schon vor mehreren Jahren fanden, z. B. bei der $2^1P_1-5^1D_2$-Linie des *He* ($\lambda = 4388$) ein: die π-Komponente der erst im elektrischen Felde dicht neben dieser Linie erscheinenden Kombinationslinie $2P-5G$ nimmt mit wachsender Feldstärke an Intensität wieder ab und verschwindet bei etwa 40 KV/cm vollständig, um bei über 100 KV/cm (nach den zitierten Versuchen von Ishida und Kamijima) wieder zu erscheinen; ferner tritt bei mäßiger Feldstärke nur 1 σ-Komponente dieser Linie auf, während unsere Überlegung 3 erwarten läßt.

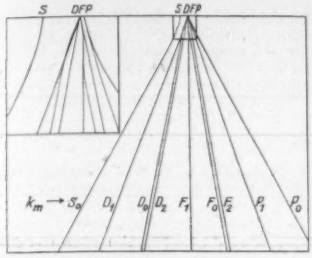
Diese Erscheinung, sowie alle Einzelheiten bezüglich elektrischer Verschiebung und Feldabhängigkeit der Intensitäten der Par- und Ortho-Heliumlinien

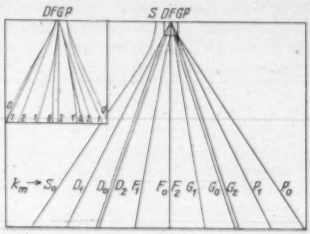
$$ {}_2S - {}_2P = nQ, \quad \begin{matrix} Q = S, P, D, F, G \\ n = 4,5 \end{matrix} $$

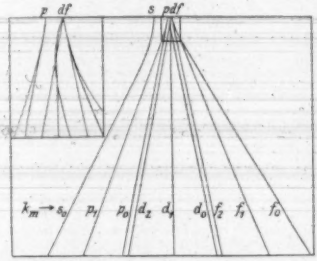
sind durch eine ausführliche quantenmechanische Störungstheorie, die Stuart Foster unter der Anleitung von Bohr und Heisenberg ausgeführt hat, vollständig theoretisch gedeutet worden[27]). Die Rechnung ist mit Matrizen nach den von Born, Heisenberg und Jordan sowie von Pauli angegebenen Vorschriften ausgeführt, wobei gleichzeitig zwei Störungen des H-Atoms berücksichtigt werden: Erstens die Abänderung des inneren Feldes, die durch die Anwesenheit des zweiten Elektrons beim *He* hervorgerufen und durch die Wasserstoffdifferenzen der *He*-Terme gemessen wird, und zweitens die Störung durch das äußere Feld. Dadurch, daß die wahren *He*-Terme — ähnlich wie in Beckers Theorie des quadratischen Starkeffekts[2]) — eingesetzt werden, ist die Theorie zwar als halb empirisch zu bezeichnen, sie liefert aber gerade dadurch eine gute Annäherung an die beobachteten Tatsachen.

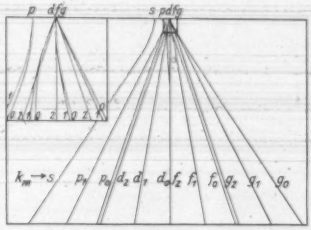
Das Elektron wird bei der Rechnung als Punktladung behandelt, d. h. seine Eigenrotation (sein magnetisches Moment) und daher die Komplexstruktur der *Ortho-He*-Linien werden vernachlässigt*); ebenso wird die Frequenzänderung der $2P$- und der $2S$-Terme nicht berücksichtigt, da sie verschwindend klein ist gegen die der $4Q$- und $5Q$-Terme (vgl. § 2 u. 3). Die berechneten Verschiebungen stimmen durchweg mit den experimentellen Werten vollständig oder nahezu

*) d. h. „sehr starkes Feld", vgl. S. 378, 2. Absatz.









$2P-4Q$ des *Par-He* und $2p-4q$ des *Ortho-He* Fig. 6.

$2P-5Q$ des *Par-He* und $2p-5q$ des *Ortho-He* Fig. 7.

Theoretisch berechneter Übergang der unsymmetrischen Aufspaltung der Heliumgruppen $2P-4Q$, $5Q$ und $2p-4q$, $5q$, wie sie bei mäßig starken Feldern beobachtet wird, in ein ganz symmetrisches Bild bei „sehr starken" Feldern, das der linearen symmetrischen Aufspaltung der Balmerlinien entspricht, nach Stuart Foster[27]). (Elektrisches Analogon zum Paschen-Bark-Effekt).

überein. Die Intensitäten sind zwar nicht quantitativ gemessen, qualitativ aber stimmen auch hier die Beobachtungen mit den theoretischen Ergebnissen überein. Speziell ergibt die Rechnung, daß die zwei praktisch zusammenfallenden π-Komponenten der Kombination $2P-5G$ verschwinden, wenn ihre Frequenz gleich der Frequenz wird, die die Linie $2P-5G$ ohne Feld haben würde, und das tritt gerade bei etwa 40 KV/cm ein — in völliger Übereinstimmung mit dem oben genannten experimentellen Befund (vgl. Fig. 5); die Ursache hierfür ist das Verschwinden der Matrix, durch die die Intensitäten der die π-Komponenten liefernden Kombination der Teilniveaus $m = 0$ und $m = 1$ des $5G$-Terms mit den entsprechenden des $2P$-Terms bestimmt sind; dagegen verschwindet die Matrix der Kombination des Terms $5G_{m=2}$ mit $2P_{m=1}$ nicht, — daher tritt eine und nur eine σ-Komponente dieser Linie auf. Auch die Matrizen der Linien $2S_{m=0} - 5G_{m=0}$ verschwinden nicht, so daß die π- und σ-Komponenten dieser Linie auftreten. So ist die theoretisch geforderte Existenz aller drei Teilniveaus des $5G$-Terms experimentell bestätigt — nur gewisse „Übergänge" verschwinden für bestimmte Feldstärken. Das Entsprechende gilt für andere Linien $2P-nQ$ und ist die Erklärung für das Verschwinden einzelner Komponenten.

Indem Foster das elektrische Feld weiter und weiter wachsen läßt, zeigt er theoretisch, wie die zunächst ganz unsymmetrische Starkeffektaufspaltung der betrachteten *He*-Linien allmählich in die vollkommen symmetrische Struktur des Starkeffektbildes der *H*-Linien übergeht — gerade wie Kramers[9]) den Übergang von dem Starkeffektbilde der Feinstrukturkomponenten der *H*-Linien zum wirklich beobachteten symmetrischen Bilde des Starkeffekts dieser Linien mit wachsendem Felde auf Grund der Bohrschen Theorie verfolgen konnte (vgl. Fig. 6 u. 7).

7. Zusammenfassung.

Zusammenfassend können wir auf Grund des vorliegenden Berichtes behaupten, daß alle bisher beobachteten wesentlichen, z. T. recht komplizierten und mannigfaltigen Erscheinungen bei der elektrischen Beeinflussung der Serienlinien höherer Elemente durch die heutige Quantentheorie wieder-

gegeben werden. Es bleiben nur gewisse einzelne Intensitätsanomalien, z. B. die von Stark und Liebert[15]) gefundenen Änderungen des Intensitätsverhältnisses aufeinander folgender Glieder der *P—P*-Serie des *O—He* und des *Li* mit wachsender Feldstärke, die theoretisch bisher nicht gedeutet worden sind. Ferner sind bei Neon, Argon, Sauerstoff und einigen schwereren Elementen verschiedene Effekte beobachtet worden[35]) die noch der Klärung durch das Experiment bedürfen, ehe ihre theoretische Erklärung in Angriff genommen werden kann. Besonders erfolgreich ist die Theorie bisher bei den vielen Serien des *He*, und man kann wohl sagen, daß der Starkeffekt an diesen Linien eine ebenso glänzende Bestätigung für die Quanten- und Wellenmechanik darstellt, wie der Starkeffekt an den Wasserstofflinien für die Bohrsche Theorie.

Literatur

1) Die Bedeutung des „Termdefekts" für die Größe des Starkeffekts wurde zuerst von N. Bohr erkannt (Phil. Mag. **27**, 506, 1914; s. a. Abh. über Atombau S. 76, 86, 116 usf. 1921, sowie die unter 21) zitierten Untersuchungen Bohrs. Die vollständige ältere Literatur findet sich z. B. in dem Art. Starkeffekt von J. Stark, Handb. d. Experiment. Phys. Bd. 21 u. in dem demnächst erscheinenden Artikel des Verf. in Müller-Pouillets Lehrb. d. Phys. (11. Aufl.) Bd. II, 2 Kap. 40.

2) R. Becker, Zeitschr. f. Phys. **9**, 332, 1922.

2a) J. Stark, Ann. d. Phys. **56**, 586, 1918.

3) W. Thomas, Zeitschr. f. Phys. **34**, 586, 1925.

4) A. Unsoeld, Ann. d. Phys. **82**, 390, 1927.

5) Vgl. dazu auch J. Stark, Ann. d. Phys. **78**, 425, 1925, der, ohne Bezug auf die älteren Arbeiten von Bohr, Becker usw. die Bedeutung der „Wasserstoffdifferenz" des Lauftermes einer Linie für die Größe des Starkeffekts zahlenmäßig an vielen Beispielen belegte. Da er jedoch für die Effekte an den verschiedensten Linien höherer Atome eine lineare Feldabhängigkeit — wie bei den Wasserstofflinien — annahm, sind die von ihm aus dem Zahlenmaterial gezogenen Folgerungen nur zum Teil richtig.

6) Die quadratische Feldabhängigkeit wurde zuerst beobachtet an Linien des *He* und *Li* von J. Stark, Ann. d. Phys. **48**, 210, 1915, H. Lüssem, ebenda **49**, 879, 1916, und von G. Liebert, Ann. d. Phys. **56**, 587, 593, 1918; sodann von R. Ladenburg an den *D*-Linien des *Na*- (Physik. Zeitschr. **22**, 549, 1921; Zeitschr. f. Phys. **28**, 51, 1924), der zugleich im Anschluß an N. Bohr und H. A. Kramers (Zeitschr. f. Phys. **3**, 199, 1920) den grundsätzlichen Unterschied dieses quadratischen Effektes vom linearen Effekt der Wasserstofflinien und seine allgemeine Bedeutung für Linien höherer Atome mit Termen großer Wasserstoffdifferenz betonte. Vgl. ferner über den experimentellen Nachweis des quadratischen Effektes J. Stuart Foster, Phys. Rev. **23**, 667, 1924; Proc. Roy. Soc. **114**, 47, 1927, sowie W. Grotrian u. G. Ramsauer, Physik. Zeitschr. **28**, 846, 1927.

7) Vgl. die theor. Untersuchungen nach der älteren Quantentheorie von P. Epstein, Ann. d. Phys. **51**, 184, Anm. 1, 1916 und von A. M. Mosharrafa, Phil. Mag. **44**, 371, 1922; sowie die quantenmechanischen Rechnungen von P. Epstein, Phys. Rev. **28**, 708, 1926; G. Wentzel, Zeitschr. f. Phys. **38**, 527, 1926; J. Waller, ebenda S. 640; J. H. van Vleck, Proc. Nat. Ac. of Sc. **12**, 662, 1926.

8) T. Takamine u. N. Kokubu, Mem. Coll. Sc. Kyoto **3**, 271, 1919 (Deutung durch A. Sommerfeld, Ann. d. Phys. **65**, 36, 1921); M. Kiuti, Jap. Journal Phys. **4**, 13, 1925; J. St. Foster, Astrophys. Journ. **63**, 191, 1926; Y. Ishida u. S. Hiyama, Sc. Pap. Inst. of Physical u. Chemical Research Nr. 152, Tokyo 1928; Y. Ishida u. G. Kamijima, ebenda Nr. 160, 1928.

9) H. A. Kramers, Zeitschr. f. Phys. **3**, 199, 1920; diese Untersuchung ist ausführlich besprochen und weitergeführt von W. Pauli jr., Handb. d. Phys., Bd. 23, Ziff. 23.

9a) R. Schlapp, Proc. Roy. Soc. (A) **119**, 313, 1928; Vladimir Rojansky, Phys. Rev. 33, 1, 1929.

9b) C. G. Darwin, Proc. Roy. Soc. (A) **116**, 227, 1927; ebenda **117**, 610, 1928.

10) Über diese Erscheinungen wurde bereits im Zusammenhang mit anderen spektroskopischen Erforschungen des Atombaus in dieser Zeitschrift berichtet von F. Paschen, **24**, 492, 1923. Daselbst findet sich auch die Darstellung älterer Arbeiten, auf die deshalb hier gar nicht oder nur kurz eingegangen wird.

11) J. Stark u. H. Kirschbaum, Ann. d. Phys. **43**, 1017, 1914.

12) Y. Yoshida, Mem. Coll. Sc. Kyoto **3**, 287, 1919.

13) T. Takamine, Astrophys. Journ. **50**, 23, 1919.

14) J. Koch, Ann. d. Phys. **48**, 98, 1915.

15) J. Stark, ebenda S. 210; s. a. Ann. d. Phys. **56**, 547, 1918, sowie G. Liebert, ebenda S. 589.

16) J. Stark, Ann. d. Phys. **58**, 721, 1919.

17) H. Nyquist, Phys. Rev. **10**, 226, 1917; N. Bohr, Quantentheorie der Linienspektra Teil III, S. 155 (aus dem Jahre 1918, zuerst veröffentlicht 1922).

18) W. Tschulanowsky, Zeitschr. f. Phys. **16**, 300, 1923 (s. a. F. Paschen, Ann. d. Phys. **50**, 901, 1916).

19) H. M. Hansen, T. Takamine u. Sven Werner, Math. Phys. Mitt. d. Kgl. Dän. Ges. d. Wiss. V, 3, 1923.

20) J. Stuart Foster, Phys. Rev. **23**, 667, 1924.

21) N. Bohr, Quantenth. der Linienspektra I, 49/50, II, 155, s. ferner Guthrie lecture, Proc. Phys. Soc. London 1922, S. 275, spez. S. 300, sowie Ann. d. Phys. **71**, 246, 1923.

22) W. Thomas, Zeitschr. f. Phys. **34**, 595, 1925.

23) W. Pauli jr., Math. Phys. Mitt. d. Kgl. Dän. Ges. d. Wiss. VII, 3, 1925.

24) Ders., Handb. d. Phys., Bd. 23, Art. Quantentheorie spez. S. 55, 94, 245 ff.

25) T. Takamine u. Sven Werner, Naturw. 14, 47, 1926.

26) J. Dewey, Phys. Rev. **28**, 1108, 1926.

27) J. Stuart Foster, Proc. Roy. Soc. (A) **114**, 47, **117**, 137, 1927.

28) E. Wigner, Zeitschr. f. Phys. **43**, 624, 1927, spez. § 17.

29) R. Ladenburg, Zeitschr. f. Phys. **4**, 451, 1921; H. A. Kramers, Nature, **113**, 673, 1924.

30) H. A. Kramers u. W. Heisenberg, Zeitschr. f. Phys. **31**, 681, 1925, spez. § 4.

31) R. Ladenburg, Zeitschr. f. Phys. **28**, 51, 1924; H. Kopfermann u. R. Ladenburg, Sitzber. d. preuß. Akad. d. Wiss. 1925, S. 420; Ann. d. Phys. **78**, 659, 1925.

32) Y. Ishida u. G. Kamijima, Sc. Pap. Inst. Phys. and Chem. Res. Nr. 160, 1928.

33) vgl. F. Hund, Linienspektre, Berlin bei Springer 1927, S. 78.

34) W. Hanle, Zeitschr. f. Phys. **35**, 346, 1926.

35) Wegen ausführlicher Literatur vgl. die in Anm. 1 genannten Artikel.

Nachtrag bei der Korrektur.

Nach Abschluß des vorangehenden Berichts ist eine wichtige Arbeit von J. St. Foster und W. Rowles über den Starkeffekt in Neon erschienen (Proc. Roy. Soc. **123** A, 80, 1929), in der ältere Versuche von H. Nyquist (Phys. Rev. **10**, 226, 1917, ausführlich diskutiert von K. W. Meißner, Mitt. d. physik. Ges. Zürich 1919) mit verbesserten Hilfsmitteln fortgeführt, wesentlich erweitert und in vielen Punkten korrigiert werden. Die wichtigsten Ergebnisse dieser Arbeit sollen hier im Rahmen des vorangehenden Berichts kurz besprochen werden. — Die Deutung der beobachteten Effekte ist allerdings dadurch erschwert, daß es sich bei den untersuchten Neonlinien zum Teil um anomale Multipletts handelt; nur die tiefsten *Ne*-Terme lassen sich bekanntlich nach dem Russel-Saunders-Schema für normale Multipletts kennzeichnen. Mit dieser Einschränkung ist folgendes zusammenfassend zu sagen:

1. An einer Reihe von Termen zeigt sich eine quantitative Bestätigung der Bohr-Becker-Beziehung, daß $\Delta 1/\lambda$ proportional ist $1/\delta$, dem reziproken Wert des Termdefekts, und es bestätigt sich wieder, daß diese Beziehung für „sehr kleine" Werte von δ nicht mehr gilt (vgl. § 3).

2. Des weiteren bestätigen sich die in § 5 und § 6 angegebenen Gesetzmäßigkeiten. Speziell sind die beobachteten Typen („pattern") der „scharfen" und der „diffusen" Nebenserienlinien und der Kombinationslinien in keinem Fall komplizierter und in den meisten Fällen identisch mit den entsprechenden des *Par-He*, d. h. denen die die gleichen n- und l-Werte haben, vgl. Tabelle III und die Darlegungen des § 6. Eine beträchtliche Zahl von diffusen und von Kombinations-Linien liefert allerdings nur je 1 π- und 1 σ-Komponente. Dieser Typus ist zugleich durch eine relativ große Verschiebung in — absolut genommen — sehr kleinen Feldern ausgezeichnet.

3. Das in § 6 angegebene elektrische Analogon zum magnetischen Paschen-Back-Effekt wird an vielen Neonlinien deutlich beobachtet: mit wachsendem Feld entsteht durch die Verschiebung der verschiedenen Teile einer komplexen Linie (eines Multipletts) eine Verschmelzung der Struktur, und es bildet sich der „normale" Starkeffekt aus, der für die entsprechenden Singletlinien charakteristisch ist[33]). Allerdings ist dies nur ein „partieller" Paschen-Back-Effekt, da nur die höheren Terme einer Linie merklich beeinflußt werden. Naturgemäß ist dieser Effekt unsymmetrisch relativ zur ursprünglichen Liniengruppe. Außerdem entstehen symmetrische Typen dadurch, daß eine Gruppe von Linien, die zum Teil erst im Feld herauskommen, zusammenwirken: jeder einzelne kombinierende Term ist komplex und verschmilzt in höheren Feldern zu einem einzelnen Starkeffekt, der meist von denen der Nachbarn unterschieden werden kann; die ganze Gruppe der verschiedenen Typen zusammen bildet schließlich ein nahezu symmetrisches Bild — ähnlich wie es von St. Foster[27]) für den Fall einiger *He*-Linien berechnet und in den Figuren 6 und 7 des § 6 graphisch dargestellt worden ist.

Auf weitere Einzelheiten kann an dieser Stelle nicht eingegangen werden.

(Eingegangen 18. März 1929.)

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Beiträge zur Kenntnis des Ramaneffektes.

Von A. Dadieu und K. W. F. Kohlrausch.

Wir geben zuerst einen Überblick über die Ergebnisse jener unserer Ramanversuche, von denen der eine Teil (aliphatische Substanzen) in den Wiener Berichten vor kurzem veröffentlicht wurde, der andere Teil (aromatische Substanzen) demnächst an gleicher Stelle ausführlich beschrieben werden wird. Hierauf soll speziell der Fall des Benzols eingehender besprochen und dann über unsere Erfahrungen betreffend den Ramaneffekt in Lösungen sowie über den (bisher allerdings nur qualitativ untersuchten) Temperatureinfluß berichtet werden.

Die von uns verwendete Versuchsanordnung lehnt sich an die von W. Wood[1]) angegebene an. Der Leuchtkörper der erregenden *Hg*-Lampe wurde so nahe, als es seine Armatur gestattete, an das zu bestrahlende Gefäß, ein Glasrohr von 13 cm Länge und 3,4 cm Weite, herangebracht (vgl. Fig. 1); dessen Stirnflächen waren bei den Erstversuchen[2]) vom Glasbläser möglichst eben hergestellt, bei den späteren Versuchen aber säurefest angekittete Glasplatten. Das Untersuchungsgefäß war von einem Kühlrohr umgeben (5 cm Weite), in dem strömendes, unter Umständen vorgewärmtes Wasser für die Aufrechterhaltung der gewünschten Temperatur (meist 16—20°) sorgte. Diese Glasapparatur und das Leuchtrohr befanden sich ungefähr in den Brennlinien eines sie umhüllenden elliptischen Spiegels, der aus einem entsprechend geformten, innen vernickelten Messingrohr bestand und mit seinem oberen Teil aufgeklappt werden konnte. Die Träger für die *Hg*-Lampe, die Glasbestandteile und der Spiegel waren auf einem gemeinsamen Grundbrett befestigt, das mit der ganzen Apparatur zum Zünden der Lampe gekippt werden konnte.

Das in der Fig. 1 nach rechts gehende Streulicht fiel ohne weitere Zwischenoptik auf den nahe herangeschobenen Spalt eines Zeissschen

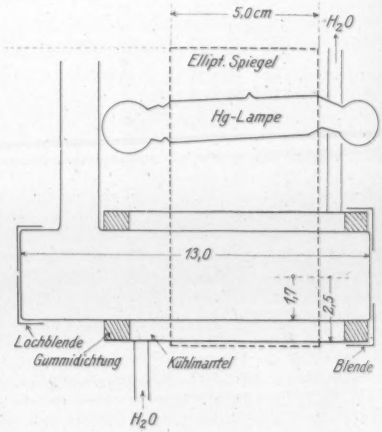
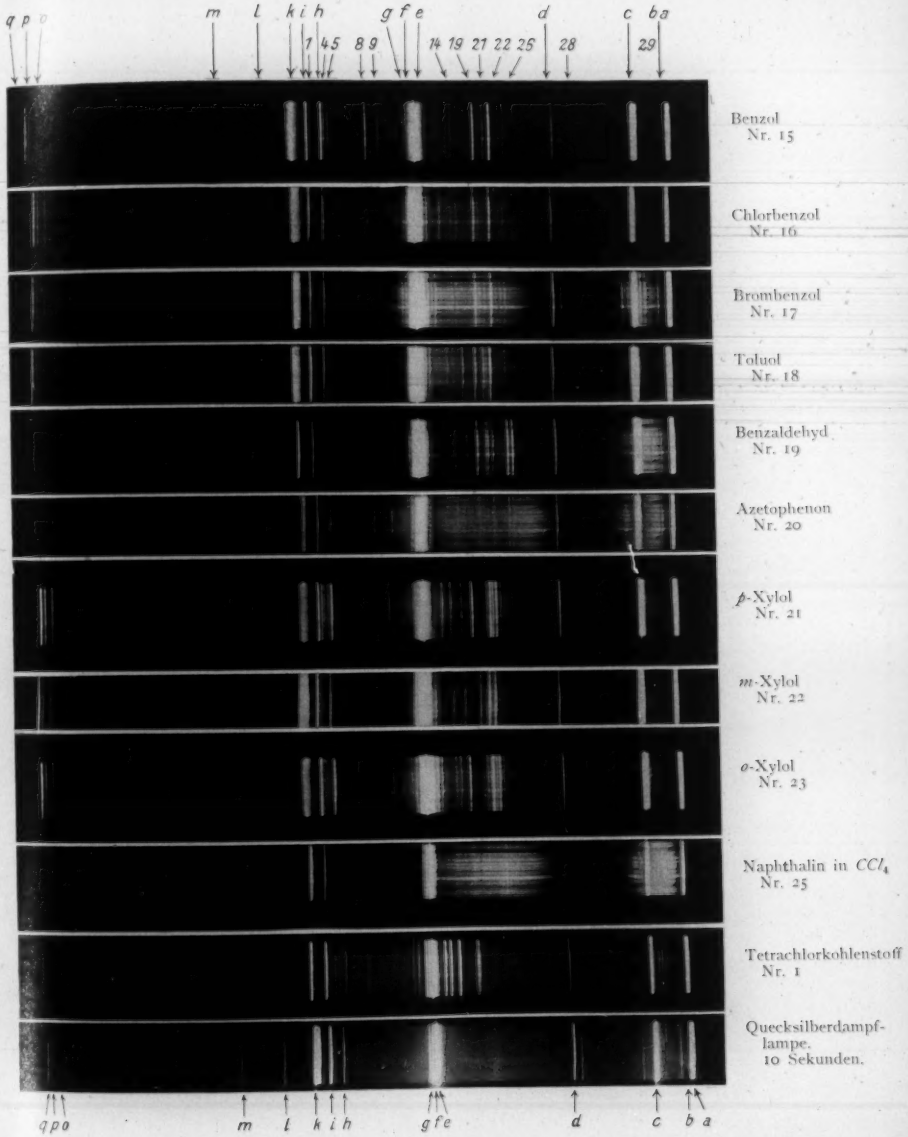


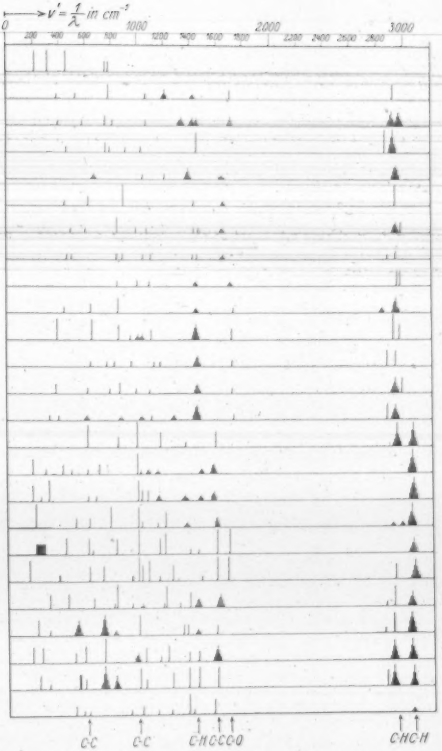
Fig. 1.

Spektrographen mit Rutherfordprisma. Die Länge des Spektrums von 4100—5800 A. E. betrug 3,3 cm; die Ausmessung der Platte erfolgte mit einem Zeissschen Meßmikroskop, wobei als Bezugslinien die unverschoben gestreuten *Hg*-Linien selbst dienten.

Die Wellenlängen (λ_0 in A. E.), Wellenzahlen $\left(\nu'_0 = \frac{\nu_0}{c} = \frac{1}{\lambda_0}\right.$ in $\left.\text{cm}^{-1}\right)$ der erregenden *Hg*-Linien, sowie ihre im weiteren zur Abkürzung verwendeten Bezeichnungen — vgl. dazu

1) W. Wood, Phil. Mag. **6**, 729, 1928.
2) A. Dadieu, K. W. F. Kohlrausch, Wien. r. IIa, **138**, 41, 1929.


q p o
m l k i h
1 4 5 8 9
g f e
14 19 21 22 25
d
28
c b a
29
Benzol
Nr. 15
Chlorbenzol
Nr. 16
Brombenzol
Nr. 17
Toluol
Nr. 18
Benzaldehyd
Nr. 19
Azetophenon
Nr. 20
p-Xylol
Nr. 21
m-Xylol
Nr. 22
o-Xylol
Nr. 23
Naphthalin in CCl_4
Nr. 25
Tetrachlorkohlenstoff
Nr. 1
Quecksilberdampf-
lampe.
10 Sekunden.
q p o
m l k i h
g f e
d
c b a


Substanz Nr.
$\nu' = \frac{1}{\lambda}$ in cm^{-1}
0
1000
2000
3000
Formel
Tetrachlorkohlenstoff 1 CCl_4
Azeton 2 CH_3COCH_3
Methyläthylketon 3 $CH_3COC_2H_5$
Pentan 4 C_5H_{12}
Ameisensäure 5 $HCOOH$
Essigsäure 6 CH_3COOH
Propionsäure 7 C_2H_5COOH
Buttersäure 8 C_3H_7COOH
ameisensaures Äthyl 9 $HCOOC_2H_5$
essigsaures Methyl 10 CH_3COOCH_3
essigsaures Äthyl 11 $CH_3COOC_2H_5$
essigsaures Amyl 12 $CH_3COOC_5H_{11}$
propionsaures Äthyl 13 $C_2H_5COOC_2H_5$
buttersaures Äthyl 14 $C_3H_7COOC_2H_5$
Benzol 15 C_6H_6
Monochlorbenzol 16 C_6H_5Cl
Monobrombenzol 17 C_6H_5Br
Toluol 18 $C_6H_5CH_3$
Benzaldehyd 19 C_6H_5COH
Acetophenon 20 $C_6H_5COCH_3$
p-Xylol 21
m-Xylol 22
o-Xylol 23 $C_6H_4(CH_3)_2$
Xylol (Isomeren gemischt) 24 $C_6H_4(CH_3)_2$
Naphthalin 25 $C_{10}H_8$
CC
CC
CHCCOO
CHCH

auch auf Tafel VII das unterste Spektrum — und, in Klammern beigesetzt, die ungefähren Intensitätsverhältnisse sind in Tabelle I zusammengestellt. Hat die unverschobene Erregerlinie die Wellenzahl ν_1', die von ihr erregte (nach rot oder blau) verschobene Linie die Wellenzahl ν_1', so soll $\nu' = \nu_0' \mp \nu_1'$ als Wellenzahl der „Ramanlinie", oder kurz als Ramanfrequenz bezeichnet werden.

Tabelle I. Wellenlängen und Wellenzahlen der erregenden *Hg*-Linien.

λ_0 in A. E.	5790.7	5769,6	5460,7	4916,0	4358,3	4347,5	4339,2	4108,1
$\nu_0' = 1/\lambda_0$ in cm^{-1} . . .	17265	17328	18308	20336	22938	22995	23039	24335
Bezeichnung	a (10)	b (10)	c (10)	d (10)	e (10)	f (6)	g (6)	h (5)
λ_0 in A. E.	4077,8	4046,8	3984.0	3906,4	3662,9	3654,8	3650,2	
$\nu_0' = 1/\lambda_0$ in cm^{-1} . . .	24516	24705	25098	25592	27293	27353	27388	
Bezeichnung	i (7)	k (7)	l (5)	m (5)	o (6)	p (6)	q (10)	

1. Die Ramanfrequenzen in organischen Substanzen.

Mit der oben beschriebenen Anordnung konnte die Expositionszeit bei etwa 80 Volt Betriebsspannung und rund 3 Ampere auf $2^1/_2$ Stunden herabgedrückt werden. Die Versuchsbedingungen der Aufnahme (Spannung und Stromstärke der Lampe, Expositionszeit, Behandlung der Platte) wurden in allen Fällen tunlichst gleichartig gehalten um die Vergleichbarkeit der Ergebnisse angenähert zu wahren. Die untersuchten Substanzen waren fast immer die reinsten bei Kahlbaum erhältlichen, mußten aber gewöhnlich ein- oder mehrmals destilliert bzw. ausgefroren werden, um sie von dem sonst im Streuspektrum auftretenden kontinuierlichen Untergrund, der die Messung erschweren kann, wenigstens einigermaßen zu befreien.

Taf. VIII gibt in graphischer Darstellung die Ramanfrequenzen für 25 der von uns untersuchten organischen Substanzen; Nr. 1—14 beziehen sich auf Verbindungen der Fettreihe, Nr. 15—25 auf aromatische Verbindungen. Zu jeder Substanz wurden auf der Wellenskalenabszisse die gefundenen Ramanlinien eingetragen; die Höhe der Linien ist ein Maß der (nur ganz roh) geschätzten Intensität, wobei aber Intensitäten unter 1 und über 5 nicht mehr voneinander unterschieden wurden. Verbreiterte, diffuse Linien sind durch Schraffierung angedeutet. Kopien der für einzelne der Substanzen (Nr. 1, 15 bis 23 und 25) erhaltenen Originalaufnahmen sind auf Tafel VII zusammengestellt. Bezüglich des Benzols Nr. 15 und Naphthalins Nr. 25 vergleiche man die folgenden Abschnitte 2 und 3; bezüglich der vorkommenden Isomeren unsere Bemerkung in den „Naturwissenschaften" 1929, p. 366.

Einige dieser Substanzen wurden auch von anderen Beobachtern bearbeitet; man vergleiche etwa: P. Pringsheim, B. Rosen[1]) (Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Monochlorbenzol, Toluol, *p*-Xylol); C. E. Bleecker[2]) (Xylolgemisch); R. W. Wood (l. c.) (Tetrachlorkohlenstoff, Benzol); S. Venkateswaran[3]) (Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure), J. Cabannes, P. Daure[4]) (Benzol), C. V. Raman, K. S. Krishnan[5]) (Benzol, Toluol, Tetrachlorkohlenstoff), W. Gerlach[6]) (Benzol).

Eine eingehendere Diskussion des der Taf. VIII zugrunde liegenden, jedoch noch nicht ganz durchgearbeiteten und ergänzungsbedürftigen Zahlenmaterials müssen wir einem späteren Zeitpunkt vorbehalten und uns jetzt mit einigen Hinweisen begnügen. — Vor allem fällt beim Anblick von Taf. VIII die Frequenzlücke zwischen $\nu' = 1800$ und $2800\ cm^{-1}$ auf, die in den Ultrarotmessungen kein Analogon hat. Die Ramanfrequenzen zwischen 2800 und 3100 scheinen, wie ja bereits mehrfach festgestellt wurde, nur in Substanzen mit *CH*-Bindungen aufzutreten; und zwar die Werte 2840—2980 in der aliphatischen, die Werte 3040—3060 in der aromatischen Reihe (bezüglich der Ausnahme in Benzol vgl. den folgenden Abschnitt). Die Ramanfrequenz $\nu' = 1640$—1740 erscheint in allen untersuchten Fällen nur, wenn im Molekül eine *C=O*-Bindung vorhanden ist. Für die mit wenigen Ausnahmen in allen Substanzen vorhandene und sehr konstante Frequenz bei 1450 dürfte ebenfalls die *CH*-Bindung, und zwar wahrscheinlich die aliphatische

1) P. Pringsheim, B. Rosen, Zeitschr. f. Phys. **50**, 741, 1928.
2) C. E. Bleecker, Zeitschr. f. Phys. **50**, 781, 1928.
3) S. Venkateswaran, Phil. Mag. **7**, 597, 1929.
4) J. Cabannes, P. Daure, C. R. **186**, 1533, 1928.
5) C. V. Raman, K. S. Krishnan, Proc. Roy. Soc. **122**, 23, 1929.
6) W. Gerlach, Ann. d. Phys. (5) **1**, 301, 1929.

verantwortlich zu machen sein. Die einfache Ringbildung scheint durch die Frequenzen bei 600, 1000, 1600 charakterisiert.

2. Der Ramaneffekt in Benzol.

Das Ramanspektrum des Benzols ist bereits in verschiedenen Laboratorien untersucht worden, wobei bezüglich der Intensitätsangaben angenäherte, bezüglich der Frequenzangaben im allgemeinen gute Übereinstimmung herrscht; vollkommen ist diese aber auch in letzterer Hinsicht nicht. Die Ausmessung der Spektralaufnahmen selbst führt zwar bezüglich der Lage der verschobenen Linien zu Zahlenwerten, die sich meist nur um einige Einheiten der letzten Stelle der zugehörigen Wellenzahlen (im Bereiche von etwa $\nu' = 24440$ bis $\nu' = 17000$ cm^{-1}) voneinander unterscheiden; dagegen sind die Meinungen über die Zuordnung zu den erregenden Quecksilberlinien nicht immer gleich und dies führt zu Verschiedenheiten in den Angaben über die Frequenzdifferenzen und damit über die betreffenden Eigenfrequenzen des Moleküles. Da der Mechanismus des Ramaneffektes — trotz Quantenmechanik — noch nicht geklärt ist und da die Deutung der errechneten Eigenfrequenzen — trotz Ultrarotspektroskopie und Molekültheorie — noch ganz unsicher ist, so werden die experimentellen Angaben die Grundlagen zur theoretischen Diskussion stellen müssen; es wird daher vielleicht angebracht sein, wenn die nicht völlige Eindeutigkeit dieser Angaben ausdrücklich hervorgehoben wird. Der Fall des Ramaneffektes an Benzol, der im folgenden diskutiert wird, hat dabei noch ein chemisches Sonderinteresse.

In Tabelle II sind zunächst die Ergebnisse einiger Beobachter über die Ramanfrequenzen des Benzols zusammengestellt. Raman und Krishnan (l. c.) ebenso wie Cabannes und Daure (l. c.) arbeiteten mit gefilterter Strahlung; bei den ersteren wurde das blaue Quecksilbertriplet als Erreger verwendet, bei den letzteren sowohl dieses, als die Linie $\lambda = 4047$ A. E. Bezüglich der Zuordnungssicherheit ist das Filterverfahren wohl kaum einwandfrei, da kein Filter existiert, das alle andern Spektralbereiche vollkommen auslöscht, wenn es einen engen Bereich in merklicher Stärke hindurchläßt; darauf kommt es aber an, wenn nicht auf schwache Trabanten der durchgelassenen Linien verzichtet werden soll aus Sorge, daß sich bei längerer Exposition starke Trabanten des Auslöschungsbereiches doch noch bemerkbar machen könnten. Wood (l. c.), Pringsheim und Rosen (l. c.) sowie wir selbst, arbeiteten mit dem ganzen Quecksilberspektrum als Erreger.

Tabelle III enthält die von uns direkt gemessenen Wellenzahlen der auf der photographischen Platte auftretenden verschobenen Linien, ihre ungefähre Schwärzungsdichte und die getroffene Zuordnung (bei mehrfacher Zuordnungsmöglichkeit ist die voraussichtlich weniger maßgebende in eckige Klammern gesetzt). Die angegebenen Zahlen unterscheiden sich ein wenig

Tabelle II. Die Ramanfrequenzen [in cm^{-1}] des Benzols.

Raman, Krishnan .		605	849	991	1176				1592		3061
Cabannes, Daure . .				990	1170				1580		3060
Wood	266	604	848	987, 994					1581, 1606		3060
Pringsheim, Rosen .		615 (3)	867 (2)	995 (4)	1183 (3)		1479 (2)	1591 (2)	1605 (2)		3059 (3)
Dadieu, Kohlrausch		604 (4)	846 (2)	994 (10)	1174 (3)	1363 (0)			1588 (3)	2946 (5)	3058 (8)

Tabelle III. Die verschobenen Linien des Benzolspektrums.

Nr.	ν'	J	Zuordnung	Nr.	ν'	J	Zuordnung	Nr.	ν'	J	Zuordnung
1	24441	2	$q - 2947$	10	23340	$^1/_2$ br	$k - 1366\,[i]$	20	21829	00	$f - 1166$
2	24406	1	$p - 2947\,[m]$	11	23120	1	$k - 1585$	21	21758	5 br	$k - 2947 = e - 1180$
3	24335	5	$Hgh\,[= o - 2958 = q - 3053]$	12	22656	$^1/_2$ br	$m - 2926$	22	21650	8 br	$k - 3055$
				13	22535	$^1/_2$ br	$m - 3057$	23	21578	0	$e - 1360$
4	24294	5 br	$p - 3059$	14	22335	4	$e - 603$	24	21526	0	?
5	24231	4 br	$o - 3061$	15	22155	00	$f - 840$	25	21458	2 br	$i - 3058$
6	24101	3	$k - 604\,[l]$	16	22090	2	$e - 848$	26	21346	3 br	$e - 1592$
7	23856	$^1/_2$	$k - 849$	17	22048	1	$g - 991\,[l]$	27	19990	00!	$e - 2948$
8	23707	7	$k - 998\,[i]$	18	22005	2	$f - 990$	28	19884	3	$e - 3054$
9	23522	3	$k - 1183\,[i]$	19	21944	10	$e - 994$	29	17700	2	$c - 608$

von den in den Wiener Berichten mitgeteilten Daten, da wir mittlerweile den Versuch wiederholt und die Ergebnisse kombiniert bzw. gemittelt haben.

Aus Tabelle II ist zunächst ersichtlich, daß Wood abweichend von den anderen Autoren eine Ramanfrequenz mit $\nu' = 266$ cm^{-1} angibt; er ordnet die auch von uns gemessene Linie Nr. 1 (Tab. III) der k-Linie als Erreger zu und findet eine Bestätigung dieser Zuordnung in der Existenz einer von keinem andern Beobachter gefundenen Linie mit $\nu' = 24249$, die bei Zuordnung zur erregenden i-Linie wieder auf den Wert um 266 führt. Wir halten diese Zuordnung für unwahrscheinlich, weil bei der Stärke der Linie 1 nicht einzusehen ist, warum dann nicht dieselbe Ramanfrequenz auch als Trabant der e-Linie auftritt; eine Linie bei $22938 - 266 = 22672$ konnte aber in keinem der bisherigen Spektrogramme — wir selbst haben ihrer mehrere zur Verfügung — festgestellt werden. — Dagegen fehlt bei Wood laut Tabelle II die Ramanfrequenz um 1175; dies rührt daher, daß in seiner Aufnahme merkwürdigerweise die starke Linie Nr. 21 nicht auftritt, so daß auch die Linie Nr. 9 nicht der k-, sondern der i-Linie als Erreger zugeschrieben wird; gegen diese Zuordnung spricht jedoch schon die große Intensität der Linie 9.

Pringsheim und Rosen geben (Tabelle II) eine verhältnismäßig kräftige Ramanfrequenz bei $\nu' = 1479$ an; sie erklären damit das Auftreten der zur f- und e-Linie als Trabanten gehörigen Linien Nr. 24 und 25; sie stützen diese Zuordnung anscheinend dadurch, daß das ultrarote Absorptionsspektrum eine kräftige Absorptionsstelle bei ungefähr derselben Wellenzahl hat. Auch wir haben nach unserer ersten Messung dieselbe Zuordnung getroffen. Doch sind wir auf Kosten der Erklärbarkeit der schwachen Linie Nr. 24 davon abgekommen aus folgenden Gründen: 1. Es gibt noch keinen gesicherten Grundsatz, von dem man sich in der Frage leiten lassen könnte, ob eine ultrarote Absorptionsstelle als Ramanfrequenz auftritt oder nicht (vgl. jedoch Cl. Schaefer[1]). 2. Von den zwei fraglichen Linien Nr. 24 und 25 ist letztere stark genug, daß ihr Auftreten auch bei den Filterversuchen von Raman-Krishnan bzw. Cabannes-Daure zu erwarten wäre. 3. Die Linie ist auch stark genug, daß das Ausbleiben des entsprechenden zur k-Linie gehörigen Trabanten, d. i. einer Linie bei $24705 - 1479 = 23226$, unverständlich ist. Eine solche Linie ist aber in keiner der bestehenden Aufnahmen vorhanden.

Wir selbst geben abweichend von den anderen Autoren zwei neue Ramanfrequenzen an, eine bei 1363, die andere bei 2946; die erste Frequenz stützt sich auf die Existenz der Linien Nr. 10 und 23, von denen die erstere auch in der Woodschen, die letztere in der Pringsheimschen Aufnahme zu finden ist. Von wesentlich größerem Interesse als diese schwache Frequenz ist die zweite mit $\nu' = 2946$. Denn das Vorhandensein dieser Ramanfrequenz steht nicht nur im Gegensatz zum Befunde der andern Autoren (Tabelle II), sondern auch zu der im 1. Abschnitt besprochenen Erfahrung, daß $\nu' = 2940$ der aliphatischen CH-Bindung zukomme, und steht in Widerspruch mit den Ergebnissen der Ultrarot-Beobachtungen sowie mit der allgemeinen Annahme von der Gleichartigkeit der H-Bindungen im Benzol. Trotzdem glauben wir an der Existenz dieser Frequenz festhalten zu müssen. Wir gründen unsere Zuordnung auf die Linien Nr. 1, 2, 12, 21 und 27 der Tabelle III. Linie Nr. 1 wurde nur von Wood beobachtet und durch eine Ramanfrequenz 266 erklärt; die Unwahrscheinlichkeit dieser Zuordnung wurde oben besprochen. Linie 2 wurde weder von Wood noch von Pringsheim-Rosen beobachtet. Linie 12 wurde von uns nur auf einer Aufnahme, hier aber deutlich erhalten. Linie 21 wird von allen Autoren gefunden und mit der Ramanfrequenz 1180 erklärt; daß aber diese Erklärung nicht hinreicht, ergibt sich daraus, daß die korrespondierende Linie Nr. 9 in unseren Spektrogrammen durchwegs scharf, Nr. 21 dagegen breit und diffus erscheint. Wir erklären dies durch die Überlagerung der diffusen Ramanfrequenz 2946. Die Linie Nr. 27 endlich ist zwar in der Mikrophotometerkurve ganz schwach angedeutet, ist aber in unseren auf Perutz, Perorto-Braunsiegel oder Herzog, Ortho-Isodux gemachten Spektrogrammen normalerweise nicht vorhanden. Erst bei Sensibilisierung der Platten mit Pinaflavol und Pinacyanol wurde Nr. 27 mit freiem Auge deutlich, unter dem Meßmikroskop eben noch zur Einstellung hinreichend erkennbar; es ist begreiflich, daß diese Linie bei den Filterversuchen der Tabelle I nicht zum Vorschein kam.

Wir halten somit die Existenz der Ramanfrequenz 2946 auch im Benzol für gesichert. Ihr Auftreten als eine Folge von Verunreinigung des verwendeten Benzols zu erklären, erscheint kaum angängig; denn erstens wurde das bei Kahlbaum reinst erhältliche und zur Molekulargewichtsbestimmung verwendete Benzol benützt; zweitens änderte auch zweimalige fraktionierte Destillation über Natrium nichts am Ramanbefund, außer daß der kontinuierliche Untergrund schwächer wurde. Und drittens müßte diese Verunreinigung in ganz unwahrscheinlich hohem Grade vorhanden sein, um für eine so kräftig auf-

1) Cl. Schaefer, Zeitschr. f. Phys. **54**, 153, 1929.

Tabelle IV. Benzol + Tetrachlorkohlenstoff.

	C_6H_6: 100 Proz. CCl_4: 0 Proz.			95 Proz. 5 Proz.		80 Proz. 20 Proz.		60 Proz. 40 Proz.		40 Proz. 60 Proz.		20 Proz. 80 Proz.		0 Proz. 100 Proz.		C_6H_6 CCl_4
Nr.	Zuordn.	ν_1'	J	ν_1'	J	ν_1'	J	ν_1'	J	ν_1'	J	ν_1'	J	ν_1'	J	Zuordn.
1	$k-998$	23707	7	23709	6	23710	4	23708	5	23705	3	23712	2			
2	$k-1183$	23522	3	23524	2	23526	2	23525	2	23522	1					
3								23396	00	23394	1	23403	1/2	23396	1	$e+458$
4						23255	1/2	23252	1	23253	1	23254	1	23250	2	$e+312$
5								23158	1	23155	1	23162	2	23157	3	$e+219$
6				22725	1/2	22721	2	22723	3	22723	5	22724	4	22724	5	$e-214$
7				22631	1/2	22631	3	22627	3	22627	5	22630	4	22629	5	$e-309$
8				22548	00			22540	00	22544	0	22543	00	22541	1/2	$f-454$
9				22485	1/2	22485	3	22483	3	22484	5	22480	4	22485	5	$e-453$
10	$e-603$	22335	4	22339	3	22337	3	22335	2	22334	1					
11				22162	1/2	22170	0	22165	1	22179	1	22171	2	22182	2	$e-756$
12										22151	1			22158	2	$e-780$
13	$e-848$	22090	2	22095	2	22096	1/2	22096	1/2	22092	00					
14	$f-990$	22005	2	22006	2	22009	1/2	22009	1	22008	00					
15	$e-994$	21944	10	21948	8	21946	6	21948	6	21945	6	21951	3			
16	$k-2947$	21758	5	21744	3	21768	2	21765	2	21759	1	21770	1/2			
17	$k-3055$	21650	8	21652	6	21654	5	21651	5	21643	3	21655	1			

tretende Ramanfrequenz verantwortlich gemacht werden zu können[1]).

Die Richtigkeit dieser Argumentierungen und der Zuordnung dieser Linie zu einer *CH*-Bindung vorausgesetzt, scheint also kein anderer Ausweg zu bleiben als die allerdings wenig wahrscheinliche Annahme, daß die *H*-Kerne des Benzolringes nicht gleichartig gebunden sind.

Eine weitere am Beispiel des Benzols diskutierbare grundsätzliche Frage ist das Auftreten von „antistokesischen" (nach kürzeren Wellenlängen verschobenen) Linien. Raman und Krishnan finden bei ihrem Filterversuch zwei verschobene schwache Linien, die eine bei $\nu' = 23928$, die andere bei $\nu' = 23541$ und schreiben sie den antistokesisch auftretenden von der e-Linie erregten Ramanfrequenzen 990 und 605 zu. Es ist auffallend, daß von allen anderen Beobachtern nur Wood die erstere der beiden Linien erhält, während z. B. wir trotz anscheinend günstigerer Intensitätsverhältnisse auf keiner unserer Benzolaufnahmen auch nur eine Andeutung dieser Linien finden können. Sicherlich ist der positive Befund Ramans überzeugender, als unsere negative Aussage; immerhin ist es bemerkenswert, mit welcher Intensität alle von uns untersuchten Halogenderivate (Tetrachlorkohlenstoff, Monochlor-, Dichlor-, Monobrombenzol) antistokesische Linien liefern, während in den restlichen organischen Substanzen solche Linien nicht feststellbar waren, also, wenn überhaupt, nur verhältnismäßig sehr schwach vorhanden sein können; obwohl eine ganze Anzahl dieser Substanzen Linien mit ebenso kleiner Verschiebung wie die Halogenderivate aufweisen. Negativ in dieser Beziehung waren (außer an Halogenderivaten) auch die Versuche von Pringsheim und Rosen, Cabannes und Daure, von Carelli, Pringsheim und Rosen[1]), von Biecker, von Venkateswaran und Karl[2]) an Alkoholen und von Venkateswaran an Fettsäuren. So daß man doch den Eindruck gewinnt, daß die Halogenbindungen eine Ausnahmestellung einnehmen, wenn auch vielleicht nur in quantitativer Hinsicht.

3. Der Ramaneffekt in Lösungen.

Bereits Pringsheim und Rosen erwähnen, daß das an einem Gemisch von C_6H_6 und CCl_4 gewonnene Ramanspektrum eine exakte Superposition der für die beiden Komponenten charakteristischen Spektren sei, daß also die Lage der verschobenen Linie durch die Eigenschaften der Nachbarmoleküle nicht geändert werde. Da wir die Absicht haben Tetrachlorkohlenstoff mit seinem günstig gelegenen Spektrum als Lösungsmittel für Substanzen zu verwenden, die unter

1) Anmerkung bei der Korrektur: Inzwischen sind zwei neue Ramanarbeiten erschienen, von R. W. Wood (Phil. Mag. **7**, 859, 1929) und von A. Petrikaln und J. Hochberg (Zeitschr. f. phys. Chemie B, **3**, 217, 1929). Wood benutzt ein Heliumrohr als Erreger, Petrikaln eine Uriollampe. In den in beiden Arbeiten wiedergegebenen Reproduktionen des Benzolspektrogrammes ist die um 2940 verschobene Linie deutlich zu erkennen. In allen von Petrikaln mitgeteilten Tabellen glauben wir Zuordnungsfehler aufzeigen zu können, so daß einige der dort erschlossenen Ramanfrequenzen nicht vorhanden sind und die stellenweise Verschiedenheit gegenüber unsern Resultaten verschwindet.

1) A. Carelli, P. Pringsheim, B. Rosen, Zeitschr. f. Phys. **51**, 511, 1928.

2) S. Venkateswaran und A. Karl, Zeitschr. f. phys. Chem. B. **1**, 166, 1928.

Tabelle V. Essigsäure in Wasser gelöst (Molprozente).

Nr.	Essigsäure 100 Proz.			50 Proz.		33 Proz.		Nr.	Essigsäure 100 Proz.			50 Proz.		33 Proz.	
	Zuordng.	J	ν'	J	ν'	J	ν'		Zuordng.	J	ν'	J	ν'	J	ν'
1	$g-2940$	3	24448	1	24444	—	—	13	—	—	—	00	22235	00	22230
2	$f-2945$	2	24408	$^1/_2$	24412	—	—	14	—	—	—	00	22147	—	—
3	$k-444$	00	24216	—	—	—	—	15	$e-889$	4	22049	1	22049	1	22051
4	?	00	24185	—	—	—	—	16	—	—	—	00	21920	—	—
5	$m-1442$	$^1/_2$	24150	2	24149	1	24154	17	—	—	—	00	21821	—	—
6	$k-619$	1	24086	—	—	—	—	18	$k-2929$	5	21776	3	21761	1	21769
7	$k-891$	3	23814	1	23820	0	23818	19	?	0	21700	—	—	—	—
8	$f-882$	00	23634	—	—	—	—	20	$i-2926$	$^1/_2$	21590	00	21570	00	21583
9	$k-1435$	0	23270	—	—	—	—	21	$e-1414$	$^1/_2$	21524	00	21523	—	—
10	?	00	22568	—	—	—	—	22	$e-1656$	1	21282	—	—	—	—
11	$e-435$	0	22593	—	—	—	—	23	?	00	20964	—	—	—	—
12	$e-616$	3	22322	0	22329	00	22333	24	$e-2935$	0	20003	0	19987	—	—

den normalen Versuchsbedingungen nur im festen Zustand vorkommen, haben wir dieses „Prinzip der ungestörten Superposition" ebenfalls an C_6H_6—CCl_4-Gemischen näher untersucht.

Es wurden Benzol und Tetrachlorkohlenstoff in fünf Lösungen in solchen Gewichtsmengen gemischt, daß sich die Mol-Zahlen (oder wegen des nahe gleichen Molvolumens auch die Volumina) verhielten wie 95 : 5, 80 : 20, 60 : 40, 40 : 60, 20 : 80. In allen Fällen wurde die Spannung an der *Hg*-Lampe möglichst gleich gehalten und dieselbe Zeit ($2^1/_2$ Stunden) exponiert. Ein Teil der auf den fünf Platten gemessenen Linien, und zwar die stärkeren Linien in der Umgebung des blauen *Hg*-Triplets sind zusammen mit den Werten für die reinen Substanzen in Tabelle IV wiedergegeben. Der Vergleich der Frequenzen zeigt, daß innerhalb der Versuchsgenauigkeit keine Spur einer Frequenzveränderung zu bemerken ist, daß also der Befund von Pringsheim und Rosen vollauf bestätigt erscheint. Überraschend ist, daß selbst bei nur fünf Volumprozenten die CCl_4-Linien noch deutlich zum Vorschein kommen; nicht nur bei $2^1/_2$ Stunden Expositionszeit, sondern auch nach nur 1 Fünftel dieser Zeit, wie ein weiterer Versuch zeigte.

Wir haben diese Additivität der Spektren z. B. verwendet um das Ramanspektrum des Naphthalins (vgl. Tafel VII Nr. 25) zu ermitteln. Naphthalin wurde in etwa 50grädigem CCl_4 gelöst (200 g CCl_4 + 100 g Naphthalin), die Lösung im Heißwassertrichter filtriert, in das von einem Wassermantel mit durchlaufendem Heißwasser umgebenen Versuchsgefäß eingefüllt und die Füllung während der Exposition wegen allmählicher Braunverfärbung zweimal erneuert. Es ergab sich ein Spektrum mit 42 verschobenen Linien, aus welchen sich ohne Zuordnungsschwierigkeiten einerseits die bereits bekannten Ramanfrequenzen des CCl_4, andererseits als überbleibende und dem Naphthalin zuzuschreibende Frequenzen die in Taf. VIII Nr. 25 eingetragenen Werte ergaben. Bemerkenswert am Resultat erscheint uns, daß die für Benzol und seine Derivate so charakteristischen Frequenzen bei 600, 1000, 1600, 3050 hier merklich zurücktreten gegen die Frequenz $\nu' = 1377$, die in Benzol, wenn überhaupt, nur schwach, bei Toluol schon kräftiger, bei Xylol stark ausgebildet ist; die Frequenz 2946 scheint nicht vorhanden zu sein.

Wir haben weiter versucht, ob sich bei der Lösung einer organischen Säure in Wasser die eintretende Dissoziation bemerkbar macht. Es wurde Essigsäure im Wasser im Molverhältnis 1 : 1 und 1 : 3 gelöst. Die gefundenen verschobenen Linien für die Lösungen und für die reine (mehrfach ausgefrorene) Säure enthält Tabelle V. Die mit der Intensität $J = 00$ bezeichneten Linien liegen an der Sichtbarkeitsgrenze und können auch durch Zufälligkeiten des Plattenkornes vorgetäuscht sein; berücksichtigt man dies, so wird man aus der Tabelle kaum mehr ablesen können, als die begreifliche Tatsache der Intensitätsabnahme mit fortschreitender Verdünnung. Nur die Linie Nr. 5 bildet diesbezüglich eine ungeklärte Ausnahme, die sich jedoch bei den korrespondierenden Linien 9 und 21 nicht wiederholt. Erwähnt sei das starke Auftreten des bei der wasserfreien Säure nur schwach vorhandenen kontinuierlichen Untergrundes, der eine nicht vermeidliche Schwierigkeit für die Linienmessung und damit für die Lösung der Aufgabe darstellt.

Einen eindeutigen Hinweis auf die Existenz eines neuen Komplexes, etwa eines CH_3COO-Ions konnten wir also nicht gewinnen. Die Gesicherten der beobachteten Linien sind diejenigen, die der mit den Estern analog gebauten „Pseudosäure" zukommen. Daß schwache Frequenzen, die für die in geringer Konzentration vorhandene ionisierte Säure charakteristisch sind, durch den kontinuierlichen Untergrund verdeckt wurden,

Tabelle VI. Temperatureinfluß.

	Frequenzerhöhung			Frequenzerniedrigung				klass. Streuung	
Linien Nr.	3	4	5	6	7	9	11, 12	I	II
9° C	5,2	5,8	8,6	32,3	35,5	39,0	13,0	23	48
15° C	6,6	7,0	11,0	29,2	33,0	35,0	10,0	26	49
32° C	4,0	8,0	10,5	29,0	31,8	33,0	9,5	42	58
52° C	5,5	5,2	8,6	25,0	29,0	29,5	10,8	49	69

wäre immerhin möglich; denn daß die gesuchten Frequenzen nicht kräftig vertreten sein werden, ist schon deshalb zu erwarten, weil Carelli-Pringsheim-Rosen bei der sicherlich stark dissoziierenden wäßrigen Salpetersäure die für das NO_3-Ion als charakteristisch angesehene Frequenz bei 1040 cm^{-1} ebenfalls nur in sehr geringer Intensität nachweisen konnten; während die Frequenzen bei 696 und 1300 cm^{-1}, die sowohl in $NaNO_3$ als in Salpetersäure auftreten und, da man letztere als Verbindung $OH \cdot NO_2$ auffassen kann, wahrscheinlich dem NO_2-Komplex und demnach der ungespaltenen Salpetersäure zukommen, mit großer Intensität erhalten wurden.

4. Der Einfluß der Temperatur.

Das Ramanspektrum von CCl_4 wurde bei den Temperaturen 9°, 15°, 32°, 52° mit einer Expositionszeit von je einer Stunde auf derselben Platte aufgenommen und der in der Umgebung des *Hg*-Triplets gelegene Bereich mit einem Mollschen Mikrophotometer ausphotometriert. Das schematisierte[1]) Photometerbild einer dieser vier Aufnahmen zeigt Fig. 2. Die eingesetzten arabischen Ziffern entsprechen der Liniennumerierung von Tabelle IV, die römischen Ziffern I und II entsprechen den Stellen kleinster Schwärzung zwischen den Linien *e* und *f*, *f* und *g* des *Hg*-Triplets. Die zur quantitativen Verwertung der Photometerangaben nötigen Vorarbeiten sind noch nicht vollendet; für die hier beabsichtigte qualitative Verwertung dürfte es genügen, den Abstand der jeweiligen Umkehrpunkte von der strichlierten Linie als rohes Maß der Linienintensität bzw. (bei I und II) der Überstrahlung durch klassische Streuung zu verwenden. Diese Abstände bei den vier Temperaturen sind in Tabelle VI zusammengestellt.

In Übereinstimmung mit den Angaben anderer Autoren (vgl. insbesondere K. S. Krishnan[2])), zeigt die Tabelle qualitativ: 1. Die nach rot verschobenen Linien (Nr. 6, 7, 9, 11/12) verlieren an Intensität bei zunehmender Temperatur. 2. Die klassische Streuung (I, II) gewinnt an Intensität bei zunehmender Temperatur. Dagegen ist drittens in diesem allerdings sehr rohen Bewertungsvorgang die theoretisch zu erwartende und auch

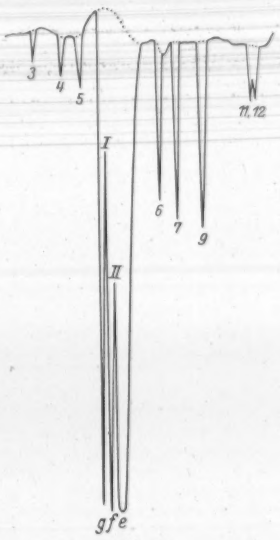


Fig. 2.

von verschiedenen Autoren angegebene Zunahme der Intensität der nach violett verschobenen (antistokesischen) Linien kaum merklich; eine endgültige diesbezügliche Aussage muß der quantitativen Auswertung der Mikrophotometerangaben vorbehalten werden.

Zusammenfassung.

1. Es werden die Ramanfrequenzen in 25 organischen Substanzen (aliphatische und aromatische Reihe) angegeben und bezüglich der Zuordnung zu den Bindungen des Moleküles kurz diskutiert.

1) Ein Mißgeschick (Reißen der Fäden des Registriergalvanometers) verhinderte es im letzten Augenblick, die für die Reproduktion bestimmten Photometerkurven bereitzustellen.

2) K. S. Krishnan, Nature **122**, 650, 1928.

2. Es wird auf die häufig mangelnde Eindeutigkeit bei der Zuordnung der verschobenen Linien hingewiesen und dieselbe im speziellen Falle des Benzols näher besprochen. Außer der für die aromatische *CH*-Bindung charakteristischen Frequenz $\nu' = 3050$ wird die Existenz einer sonst nur bei aliphatischer *CH*-Bindung vorkommenden Frequenz $\nu' = 2940$ in Benzol behauptet. — Antistokessche Linien wurden nur an Halogenderivaten gefunden.

3. Es wird die ungestörte Superposition der Ramanspektren in Mischungen verschiedener Substanzen neuerlich bestätigt und zur Beobachtung gelöster Körper (Naphthalin in CCl_4) verwendet. — Versuche zur Auffindung irgendwelcher Frequenzen, die bei Lösung von Essigsäure in Wasser für das Vorhandensein einer Dissoziierung charakteristisch wären, verliefen negativ.

4. Der Einfluß der Temperatur auf die Intensität der Ramanfrequenzen und der klassisch gestreuten (unverschobenen) Erregerlinien wird qualitativ ermittelt.

Graz, Physikalisches Institut der technischen Hochschule, 20. April 1929.

(Eingegangen 20. April 1929.)

Das Dipolmoment als charakteristische Gruppeneigenschaft.

Von Kristian Höjendahl.

Vorliegender Artikel gibt eine Übersicht über Untersuchungen des Verfassers, die auch in seiner Habilitationsschrift „Studies of Dipole-Moment" niedergelegt sind.

Die Moleküle sind nach unsern modernsten Anschauungen aus positiv elektrischen Atomkernen und negativ elektrischen Elektronen aufgebaut. Werden mittels einer fernen Ladung elektrische Kräfte auf das Molekül ausgeübt, so ist es möglich, die Kräfte auf die Elektronen in einer Resultante zu vereinigen. Diese Resultante geht durch einen festen Schwerpunkt, der der negative Pol genannt wird. Auf diese Weise wird auch der positive Pol definiert. Diese zwei Pole brauchen nicht unbedingt zusammen zu fallen, auch wenn das Molekül nach außen neutral ist. Ihr Abstand, mit der Ladung eines Poles multipliziert, ist das Dipolmoment des Moleküls. Es ist ein Vektor. Die Gerade durch die zwei Pole gibt die Richtung des Vektors.

P. Debye hat zuerst gezeigt, in welcher Weise dieses Dipolmoment bestimmt werden kann. Die Anwendung der Quantentheorie in ihrer neuesten Ausbildung bedingt keine Änderung in dem Resultat von Debye. Im Handbuch der Radiologie **6**, 597, 1925 gibt Debye mehrere Methoden zur Bestimmung von Dipolmomenten an.

Mehrere Untersuchungen[1]) zeigen, daß die Alkohole ein angenähert konstantes Dipolmoment haben. K. L. Wolf[2]) findet ein konstantes Dipolmoment für verschiedene Ketone. Daß die verschiedenen Glieder einer homologen Reihe beinahe dasselbe Dipolmoment haben, geht auch aus Messungen von Pohrt hervor, die wir für diesen Zweck wie folgt bearbeitet haben:

Dipolmomente aus Pohrts Messungen berechnet.

G. Pohrt[3]) hat Dielektrizitätskonstanten von Dämpfen einer großen Reihe von organischen Verbindungen gemessen. Die Untersuchung wurde bei konstanter Temperatur und variablem Druck ausgeführt, aber nur die meistens für 760 mm Druck extrapolierten Werte wollen wir verwenden.

Für die Berechnung der Dipolmomente wird folgende Annahme gemacht: Die Assoziation wird vernachlässigt, und folglich wird die Gültigkeit der einfachen Gasgesetze angenommen. Dadurch ist die Konzentration bestimmt, und es wird möglich, die Molekularpolarisation zu bestimmen[4]). Zur Bestimmung des Dipolanteiles der Molekularpolarisation wird die Molekularrefraktion subtrahiert. Als Molekularrefraktion M_α wird die aus den Tabellen 182 oder 184 in Landolt-Börnstein, Physikalisch-Chemische Tabellen angewandt. Dieses Einsetzen von M_α ist nicht einwandfrei, denn die Verschiebungspolarisation für die Wellenlängen der H_α-Linie ist notwendigerweise nicht identisch mit der Verschiebungspolarisation für unendlich lange Wellen. Es existiert ja bekanntlich Dispersion und anomale Dispersion. Die dadurch eingeführte Unsicherheit macht sich mit numerisch ziemlich konstanter Größenordnung auf die Molekularpolarisation geltend. Der Dipolanteil der Molekularpolarisation ist aber der zweiten Potenz des Dipolmomentes proportional. Kleine Dipolanteile, die infolge der Unsicherheit zu der Verschiebungspolarisation selber sehr ungenau

1) Debye (Handbuch der Radiologie **6**, 597, 1925); L. Lange, Zeitschr. f. Physik **33**, 169, 1925; J. D. Stranathan, Physical Rev. **31**, 656, 1928 und P. N. Ghosh, Nature **123**, 413, 1929.
2) Zeitschr. f. physik. Chem. (B) **2**, 60, 1929.
3) Ann. d. Phys. **42**, 569, 1913.
4) P. Debye, l. c. 605.

bestimmt sind, geben also ein verhältnismäßig gar nicht so kleines aber doch ganz unsicheres Dipolmoment. Kleine Dipolmomente werden deshalb nicht mit derselben Genauigkeit gemessen wie große.

Die angegebenen Dielektrizitätskonstanten und die daraus berechneten Dipolmomente sind in der folgenden Tabelle angeführt. Einzelheiten sind in „Studies of Dipole-Moment" gegeben.

Tabelle I.

Verbindung	Temperatur	Dielektrizitätskonstante	Dipolmoment $\times 10^{18}$ E.S.E.
Methylchlorid	100°	1,00695	1,89
Äthylchlorid	100	847	2,06
„	17,3	1330	2,05
n-Propylchlorid	100	925	2,11
„	17,3	1440	2,10
iso-Propylchlorid	100	980	2,18
„	17,0	1530	2,16
n-Buthylchlorid	100	1010	2,16
Chlorpropylen	17,8	1030	1,66
Allylchlorid	19,0	1280	1,97
Methylbromid	100	679	1,82
Äthylbromid	100	893	2,09
„	100	888	2,08
„	17,0	1400	2,08
n-Propylbromid	100	982	2,15
Vinylbromid	17,8	820	1,48
Allylbromid	18,8	1290	1,93
Methyljodid	100	634	1,66
Äthyljodid	100	885	2,00
„	100	882	1,99
„	16,7	1420	2,03
Azetonitril	100	2640	3,94
Propionnitril	100	2830	4,05
Nitromethan	100	2470	3,78
Nitroäthan	100	2810	4,03
Methylalkohol	100	568	1,73
Äthylalkohol	100	607	1,72
„	100	606	1,72
Azetaldehyd	16,0	2160	2,72
Azeton	17,3	2610	2,97
„	100	1590	2,97
Azetylchlorid	16,8	2190	2,70
Dimethyläther	100	414	1,23
n-Pentan	100	254	0,21
„	100	254	0,21
Isopropyläthan	100	260	0,29
Amylen	100	284	0,51
Trimethyläthylen	100	283	0,47
n-Heptan	100	345	0,21
Benzol	100	274	0,34
Methylamin	100	377	1,31
Äthylamin	100	422	1,31
„	100	440	1,35
n-Propylamin	100	503	1,39
Allylamin	100	420	1,20
Dimethylamin	100	325	1,05
Diäthylamin	100	380	0,94
Triäthylamin	100	422	0,76

Es wird bemerkt, daß für dieselbe Verbindung das Moment berechnet für 100° beinahe identisch mit dem Moment berechnet für ungefähr 17° ist. Es erhellt daraus, daß die verschiedenen Annahmen erlaubt sind.

Mit Ausnahme des ersten Gliedes einer homologen Reihe sind die Dipolmomente für verschiedene Glieder beinahe konstant. Das Dipolmoment einer Verbindung hängt also nur wenig von der Länge der Kohlenwasserstoffkette, sondern wesentlich von der Natur der polaren Gruppe ab. Folglich darf man schließen, daß die elektrischen Gegensätze, die das Dipolmoment bedingt, ganz wesentlich in der polaren Gruppe ihren Sitz haben. Man darf also einer polaren Gruppe ein ziemlich konstantes Gruppenmoment zuschreiben.

Der Definition des Dipolmoments zufolge ist das Dipolmoment ein Vektor. Werden zwei polare Gruppen in einen Kohlenwasserstoff eingeführt, so muß das resultierende Dipolmoment der gebildeten Verbindung die Vektorsumme der zwei Gruppenmomente sein. Dieses Gesetz, auf Benzolverbindungen angewandt, ist zuerst von J. J. Thomson[1]) aufgestellt worden. Eine experimentelle Prüfung dieses Gesetzes ist von mehreren Forschern unternommen worden[2]). Es gibt Verbindungen, die dem Gesetz gehorchen, und solche, die es nicht tun.

Eigene Messungen.

Es wurden Dielektrizitätskonstante und Brechungsexponent von verdünnten benzolischen Lösungen gemessen. Der Dipolanteil der Molekularpolarisation wird daraus berechnet. Aus dem auf unendlich verdünnte Lösung extrapolierten Wert wird das Dipolmoment in gewöhnlicher Weise bestimmt. Wegen Einzelheiten verweise ich auf „Studies of Dipole-Moment". Wie im vorhergehenden Falle gibt sich auch hier eine Unsicherheit durch die Ungenauigkeit, mit der die totale Verschiebungspolarisation sich bestimmen läßt. Im vorliegenden Falle wurde die Molekularrefraktion vom sichtbaren Gebiet aus auf unendlich lange Wellen extrapoliert. Die in dieser Weise bestimmte Molekularrefraktion ist aber nur ein Teil der totalen Verschiebungspolarisation, nämlich die sog. Elektronenpolarisation[3]). Der andere Teil, nämlich die Atompolarisation, wird also vernachlässigt.

1) Phil. Mag. **46**, 513, 1923.

2) J. Errera, Physik. Zeitschr. **27**, 764, 1926; der Verfasser: Nature **117**, 892, 1926, C. P. Smyth und S. O. Morgan, Journ. Amer. Chem. Soc. **49**, 1030, 1927; L. Ebert und H. v. Hartel, Die Naturwissensch. **15**, 669, 1927; J. W. Williams und C. Schwingel, Journ. Amer. Chem. Soc. **50**, 362, 1928; J. W. Williams, Physik. Zeitschr. **29**, 683, 1928, und Journ. Amer. Chem. Soc. **50**, 2350, 1928, u. P. Walden u. O. Werner, Zeitschr. f. phys. Chem. (B) **2**, 10, 1929.

3) L. Ebert, Zeitschr. phys. Chem. **113**, 3, 1924.

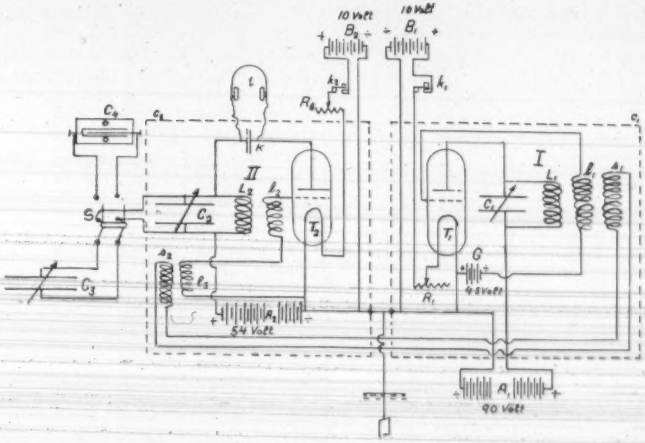


Fig. 1.

Der Apparat zur Bestimmung der Dielektrizitätskonstante ist in Fig. 1 gezeigt. Er ist dem Apparat von Grützmacher[1]) sehr ähnlich. Es ist ein Substitutionsverfahren. Die unbekannte Kapazität C_4 wird gegen den Drehkondensator C_3 vertauscht. Mittels der Wippe S kann man den Austausch sehr schnell ausführen und dadurch die Schwebungstöne in Telephon t für die zwei Schaltungen gut vergleichen. Der Drehkondensator C_3 wird so eingestellt, daß derselbe Ton für beide Schaltungen erhalten wird. Damit ist die Kapazität von C_4 durch die Kapazität von C_3 gemessen. Durch Änderungen des Kondensators C_2 und der Selbstinduktion L_2 ist es möglich, die Bestimmung zu kontrollieren und zu zeigen, daß elektrolytische Leitung in den untersuchten Fällen keine Rolle spielt. (Studies of Dipole-Moment S. 72.)

Der Versuchskondensator C_4 besteht aus drei vergoldeten Messingplatten, mittels Glashalbringen und Glasröhren von einander getrennt, und mittels Messingbolzen gegen einander fest gespannt. Er wird mittels Nitrobenzol-Benzolmischungen justiert. Die von J. C. Philip[2]) angegebenen Werte der Dielektrizitätskonstanten werden zur Eichung benutzt. Das von P. Debye daraus berechnete Dipolmoment des Nitrobenzols: $3{,}75 \times 10^{-18}$ absolute elektrostatische Einheiten wird also als genau angenommen, und die übrigen Dipolmomente werden bestimmt auf Grund dieses Wertes.

1) Zeitschr. f. Physik **28**, 342, 1924.
2) Zeitschr. phys. Chem. **24**, 18, 1897.

Die Resultate sind in der folgenden Tab. II zusammengestellt. μ ist das von mir experimentell bestimmte Dipolmoment in absoluten elektrostatischen Einheiten (E. S. E.), v ist die berechnete Vektorsumme. Es wird angenommen, daß die Winkel zwischen Richtungen im Benzolring 60^0, 120^0 und 180^0 sind. Das Dipolmoment der Monosubstituente wird für das Gruppenmoment eingesetzt. Für die Methylgruppe wird das Moment: $0{,}43 \times 10^{-18}$ E. S. E. genommen; es ist aus einer Angabe von L. Ebert[1]) berechnet. Die letzte Kolumne der Tabelle gibt die von anderen Forschern bestimmten Dipolmomente. Es bedeutet:

(1) Aus Pohrts Messungen vom Verf. berechnet (Tab. I).
(2) J. W. Williams und C. Schwingel, Journ. Amer. Chem. Soc. **50**, 362, 1928.
(3) J. W. Williams, Journ. Amer. Chem. Soc. **50**, 2350, 1928.
(4) J. W. Williams und E. F. Ogg, Journ. Amer. Chem. Soc. **50**, 94, 1928.
(5) C. P. Smyth und S. O. Morgan, Journ. Amer. Soc. **49**, 1030, 1927.
(6) C. P. Smyth, S. O. Morgan u. J. C. Boyce, Journ. Amer. Chem. Soc. **50**, 1536, 1928.
(7) Aus R. N. Kerrs Messungen, Journ. Chem. Soc. **129**, 2798, 1926, vom Verf. berechnet. (Studies of Dipole-Moment S. 95—99).
(8) J. Estermann, Zeitschr. phys. Chem. (B) **1**, 134. 1928.
(9) P. Walden u. O. Werner, Zeitschr. phys. Chem. (B) **2**, 10, 1929.

1) Zeitschr. phys. Chem. **113**, 17, 1924.

Tabelle II.

	$\mu \times 10^{18}$	$v \times 10^{18}$	andere Forscher $\mu \times 10^{18}$
Nitromethan	3,05		3,78 (1)
o-Dinitrobenzol	6,00	6,50	6,05 (2)
m-Dinitrobenzol	3,70	3,75	3,81 (2)
p-Dinitrobenzol	0,8	0	0,3 (2)
sym-Trinitrobenzol	0,7	0	1,08(2); 0,8(3)
α-Nitronaphthalin	3,62	3,75	
1—5 Dinitronaphthalin	0,6	0	
1—8 Dinitronaphthalin	7,1	7,50	
o-Nitrotoluol	3,64	3,56	3,75 (2)
p-Nitrotoluol	4,31	4,18	4,50 (2)
Chlorbenzol	1,64		1,52 (4); 1,55 (4); 1,56 (6); 1,61 (5); 1,74 (7)
o-Chlornitrobenzol	4,25	4,78	3,78 (9)
m-Chlornitrobenzol	3,38	3,26	3,18 (9)
p-Chlornitrobenzol	2,55	2,11	2,36 (9)
Brombenzol	1,56		1,51(3); 1,71(7)
sym-Tribrombenzol	0,2	0	
p-Bromnitrobenzol	2,53	2,19	
Anilin	1,51		1,6(8); 1,5(8)
o-Nitroanilin	4,45	3,27	
m-Nitroanilin	4,72	4,69	
p-Nitroanilin	7,1	5,26	
Anisol	1,16		0,8(8); 1,28(8)
o-Nitroanisol	4,80	3,33; 4,45	
p-Nitroanisol	4,36	4,91; 2,59	

Es geht aus der Tabelle hervor, daß die Momente von Nitromethan und Nitrobenzol verschieden sind, die Momente von Nitrobenzol und Nitronaphtalin aber beinahe dieselbe Größe haben. Andere Eigenschaften zeigen ähnliches Verhalten, zum Beispiel die Farbe. Es gibt also einen Unterschied zwischen aliphatischen und aromatischen Verbindungen.

Daß die Momente von p-Dinitrobenzol, sym-Trinitrobenzol, 1—5 Dinitronaphthalin und sym-Tribrombenzol nicht genau Null sind, sondern größer, kommt wohl von der auf S. 391 besprochenen Unsicherheit her.

Es ist also schwer zu bestimmen, ob der Benzolring ein ebenes reguläres Sechseck bildet, oder ein wenig, aber nur ein wenig, davon abweicht. Wird angenommen, daß die drei Vektoren in sym-Trinitrobenzol Seitenlinien einer Kegelfläche bilden, und weiter, daß das gefundene Moment das tatsächliche Moment ist, so ist es möglich, den Winkel des Kegels zu berechnen. Es wird 172° gefunden. Für p-Dinitrobenzol und sym-Tribrombenzol werden ähnliche Größen gefunden. Die Abweichungen vom ebenen Benzolring sind also niemals groß. Man darf daher sagen, daß der jetzige Befund mit der klassischen Benzolformel und nicht mit der Mehrzahl anderer Benzolformeln in guter Übereinstimmung ist.

Für die Dinitrobenzole und die Dinitronaphthaline erhalten wir gute Übereinstimmung zwischen experimentellem Dipolmoment und berechneter Vektorsumme. Nur für o-Dinitrobenzol ist die Abweichung wohl größer als der Experimentalfehler.

Die Untersuchung über die Dipolmomente von Benzolderivaten mit zwei verschiedenen

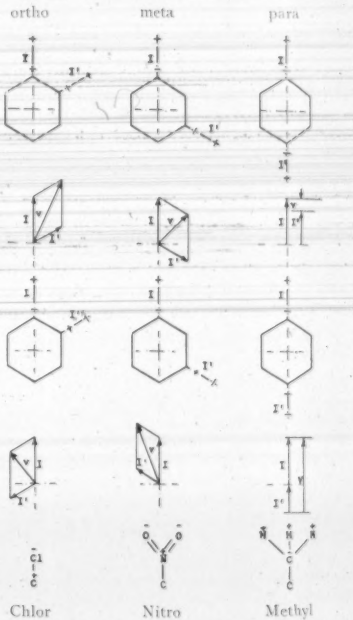


Fig. 2. Vektoradditivität der Gruppenmomente.

Gruppen gibt die Möglichkeit, den relativen Richtungssinn der Gruppenmomente zu bestimmen. Für die Richtung gibt es zunächst zwei Möglichkeiten (die Schrägstellung wird später betrachtet). Es kann entweder der positive Pol oder der negative Pol zuäußerst in der Gruppe liegen (zuäußerst bedeutet vom Benzolring am entferntesten). Die polaren Gruppen teilen sich dadurch in zwei Typen ein. Es geht aus Fig. 2 hervor, daß zwei Gruppen von demselben Typus sich so addieren, daß die Vektorsumme für ortho-Stellung am größten und für para-Stellung am kleinsten wird. Für Gruppen von entgegengesetzten Typen wird die Vektorsumme für ortho-Stellung am kleinsten und für para-Stellung am größten. In dieser Weise ist es also möglich, zwischen den zwei Typen zu unterscheiden. Es

geht aus Tab. II hervor, daß die Chlornitrobenzole Gruppen von demselben Typus, die Nitrotoluole solche von entgegengesetzten Typen enthalten. In dieser und ähnlicher Weise wird gefunden, daß Chlor-, Brom- und Nitrogruppe zum einen Typus, Methyl und Aminogruppe zum anderen Typus gehören. Diese Einteilung der Gruppen muß selbstverständlich für jede Kombination erhalten bleiben. Obigem Befund zufolge gehören Chlor- und Bromgruppe demselben Typus an. Für die Dipolmomente der Chlorbrombenzole muß man deshalb warten, daß sie in der Richtung o—m—p abnehmen. J. W. Williams[1]) hat in Übereinstimmung damit das sehr kleine Moment 0.2×10^{-18} E. S. E. für p-Chlorbrombenzol gefunden. Daß Chlor- und Methylgruppe vom entgegengesetzten Typus sind, wird von P. Walden und O. Werner[2]) bestätigt. Sie finden, daß die Momente der Chlortoluole in der Folge o—m—p zunehmen.

Vom allgemeinen chemischen Gesichtspunkte aus gesehen ist der obige Befund sehr plausibel. Man wird ja erwarten, daß der Sauerstoff der Nitrogruppe und das Chlor- oder Bromatom negativ, der Wasserstoff der Methyl- oder Amingruppe hingegen positiv geladen ist. Dieses ist wohl plausibel, es folgt aber nicht notwendigerweise, es könnte ebensogut entgegengesetzt sein.

Die obigen Rechnungen und Konstruktionen sind nur auf den Annahmen basiert, daß die Winkel des Benzolsechseckes erhalten bleiben, und daß die Gruppenmomente von konstanter Größe sind. Streng genommen darf man dies wohl nicht erwarten. Abweichungen gibt es ja auch speziell im Fall der Nitroaniline. Die Gruppen deformieren sich gegenseitig. Diese Deformation kann entweder durch den Benzolring oder durch den Raum induziert werden. Über die erste Möglichkeit kann man wohl noch nichts aussagen. Die zweite Möglichkeit ist von Prof. N. Bohr anläßlich meiner Disputation diskutiert worden.

Eine polare Gruppe wird ja immer ein Moment in einer anderen Gruppe induzieren. Die Richtung des induzierten Moments hängt von der Position der zweiten Gruppe ab. Für Gruppen in para-Stellung wird das induzierte Moment dieselbe Richtung wie das induzierende Moment haben. Für p-Nitrotoluol und p-Nitroanilin, wo die festen induzierenden Momente dieselbe Richtung haben, sollte man also erwarten, daß das experimentelle Dipolmoment größer wird als die berechnete Vektorsumme. Wie aus der Tab. II hervorgeht, stimmt dieses auch. Weiter wird aus der Tabelle ersehen, daß das experimentelle Dipolmoment von p-Chlor- oder p-Bromnitrobenzol größer als die berechnete Vektorsumme ist. Dies ist in der Weise zu verstehen, daß das große feste Moment der Nitrogruppe ein größeres Moment in der Chlor- oder Bromgruppe induziert als entgegengesetzt.

Für ortho-Derivate mit zwei identischen Gruppen werden die induzierten Momente den festen induzierenden Momenten entgegenwirken. Das experimentelle Dipolmoment sollte also kleiner als die berechnete Vektorsumme sein. Der Zusammenstellung von P. Walden und O. Werner[1]) zufolge stimmt dieses auch sehr schön. Walden und Werner geben übrigens eine Erklärung, die der obigen ähnlich ist. Sie betrachten aber nur Verschiebungen von Atomen.

Die gegenseitige Wirkung zwischen den zwei Gruppen in den Nitroanilinen macht sich auch bei anderen Eigenschaften geltend. Die Farbe der Nitrogruppe wird zum Beispiel bei der Substitution sehr vertieft. Auch die Basenkonstanten der Nitroaniline sind vom entsprechenden Wert des Anilins sehr verschieden. Es wird heutzutage allgemein angenommen, daß die Basenwirkung eines Amins in einer Vereinigung von Amin und Wasserstoffion besteht. In Analogie mit Bjerrum[2]) muß man erwarten, daß die elektrostatische Arbeit, um das Wasserstoffion von Unendlich bis zur Stelle der Aminogruppe zu führen, verschieden ist, wenn die Nitrogruppe da ist, und wenn sie nicht da ist. Dieser Unterschied und der daraus folgende Unterschied der Basenkonstante läßt sich berechnen, wie ich es in „Studies of Dipole-Moment" S. 115 getan habe. Es folgt, daß die Basenkonstante von p-Nitroanilin ein wenig kleiner als die Basenkonstante von Anilin sein sollte. Der in dieser Weise berechnete Unterschied ist aber bei weitem kleiner als der experimentelle Unterschied. Es muß also noch andere Ursachen geben, das heißt Deformation der Aminogruppe.

Das Vektoradditivitätsgesetz von Thomson versagt völlig für die Nitroanisole, wie es aus der Tabelle II hervorgeht. Die oberen Werte von μ sind berechnet unter Annahme von Gruppenmomenten von entgegengesetztem Typus, die unteren Werte unter Annahme von Gruppenmomenten von demselben Typus. In beiden Fällen ist die Übereinstimmung so schlecht, daß es nicht möglich ist, zu entscheiden, ob tatsächlich die zwei Gruppen zu demselben oder entgegengesetzten Typus gehören. Ähnliche Widersprüche ergeben sich, wie es scheint, immer, wenn man Methoxy- oder Äthoxygruppen begegnet. J. W. Williams[3]) findet z. B. erhebliche Mo-

1) Physik. Zeitschr. **29**, 684, 1928.
2) Zeitschr. phys. Chem. (B) **2**, 10, 1929.

1) Zeitschr. phys. Chem. (B) **2**, 22, 1929.
2) Zeitschr. phys. Chem. **106**, 219, 1923.
3) Physik. Zeitschr. **29**, 684, 1928.

mente für Hydrochinondiäthyläther und Phloroglucintrimethyläther, obwohl sonst para-, di- und symmetrisch trisubstituierte Benzole kleine von Null nicht zu unterscheidende Momente ergeben. Diese Abweichungen vom Thomsonsschen Gesetz sind vielleicht durch Deformation, aber wahrscheinlicher in der folgenden Weise zu deuten.

Wasser, Dimethyl- und Diäthyläther haben ja erhebliche Dipolmomente. Sie können also nicht ein Symmetriezentrum besitzen. Sollen beide zum Sauerstoff gebundenen Gruppen einander ebenbürtig sein, so müssen die zwei Bindungen des Sauerstoffs einen Winkel bilden. Wird dies allgemein für Äther angenommen, so ist es möglich, die gefundenen Abweichungen zu erklären. Die Richtung *O*-Benzolring in der Methoxygruppe braucht dann nicht die Richtung des Gruppenmoments zu sein, sondern es ist möglich, daß das Gruppenmoment schräg in der Gruppe steht. Wenn dies der Fall ist, sind Thomsons Gleichungen natürlich nicht mehr anwendbar, denn die Winkel zwischen den Vektoren brauchen ja nicht mehr 60°, 120° oder 180° zu sein. Sie brauchen nicht einmal konstant zu sein. Es ist eine fundamentale Annahme der organischen Chemie, die sich auf viele Tatsachen gründet, daß die einfache Bindung drehbar ist, d. h., daß die zwei Gruppen, die sie verbindet, gegeneinander drehbar sind. Es ist also möglich, die Methoxygruppe um die Bindung O-Benzolring zu drehen. In Hydrochinondimethyläther z. B. wird es dadurch möglich, den Winkel zwischen den Gruppenmomenten und damit die Vektorsumme zu ändern. Es gibt also mehrere (eigentlich unendlich viele) Konfigurationsmöglichkeiten. Mehrere von diesen haben ein Dipolmoment. Das experimentelle Dipolmoment wird also einem Durchschnittswert aller möglichen Konfigurationen entsprechen.

Ähnliche Vorstellungen sind auch von J. W. Williams[1]) entwickelt und rechnerisch zu fassen versucht worden. Er untersucht disubstituierte Äthane und berechnet den Winkel Θ, den das Gruppenmoment einer Hälfte des Moleküls mit der Bindung *C—C* einschließt. Er nimmt an, daß alle relativen Stellungen der zwei Hälften zueinander dieselbe Wahrscheinlichkeit besitzen. Diese Annahme aber ist wohl kaum erlaubt, da die zwei Hälften des Moleküls Kräfte aufeinander ausüben. Einige Stellungen werden deshalb größere Wahrscheinlichkeiten haben als andere. Das Durchschnittsmoment der verschiedenen Konfigurationen ist unter diesen Umständen nicht zu berechnen. Zur Berechnung des Winkels, den das Gruppenmoment mit der Bindungsrichtung einschließt, muß man einen anderen Weg betreten, wie ich es im Falle des p-Nitroanisols getan habe.

In p-Nitroanisol wird der Winkel zwischen den Gruppenmomenten für eine Drehung der Methoxygruppe nicht geändert. Die Drehbarkeit spielt also keine Rolle für die Berechnung der Vektorsumme. Die Vektorsumme aber soll dem experimentellen Dipolmomente gleich sein, dadurch wird der Winkel zwischen Gruppenmoment und Bindung O-Benzolring bestimmt. Er wird zu 65° gefunden. Es wäre interessant, zu sehen, ob p-Chloranisol z. B. denselben Winkel ergibt.

L. Ebert und H. v. Hartel[1]) finden erhebliche Dipolmomente für $C(OCH_3)_4$ und $C(OC_2H_5)_4$. Diese Verbindungen können folglich nicht Tetraedersymmetrie haben. Ebert und Hartel sehen darin eine Stütze für Weißenbergs Hypothese, daß das Kohlenstoffatom nicht notwendigerweise Tetraedersymmetrie besitzen muß. Wenn man aber annimmt, daß die zwei Bindungen des Sauerstoffatoms einen Winkel bilden, und daß die Methoxygruppe um die Bindung O-Zentralkohlenstoff drehbar ist, wird es möglich, die Entstehung erheblicher Momente auf Grundlage des klassischen Kohlenstofftetraeders zu erklären. Es ist ja möglich, durch die obige Drehung Konfigurationen hervorzurufen, die keine Tetraedersymmetrie, sondern Dipolmomente aufweisen. Das gefundene Dipolmoment ist ein Durchschnittswert aller möglichen Konfigurationen.

Zum Schlusse möchte ich noch Herrn Prof. Dr. E. Biilmann und Herrn Prof. Dr. N. Bjerrum bestens danken. Für die mir von „Store Nordiske Telegrafselskabs Orstedfond" erwiesene Unterstützung sage ich meinen verbindlichsten Dank.

Zusammenfassung.

Aus Pohrts Messungen von Dielektrizitätskonstanten an Dämpfen werden Dipolmomente berechnet. Es ergibt sich, daß das Dipolmoment monosubstituierter homologer Verbindungen angenähert konstant ist.

Jede polare Gruppe ist also durch ein ziemlich konstantes „Gruppenmoment" charakterisiert, das als Vektor betrachtet werden kann und eine bestimmte Richtung hat.

Aus eigenen Messungen über Dielektrizitätskonstanten und Brechungsexponenten von 24 aromatischen Verbindungen in benzolischer Lösung werden Dipolmomente berechnet. Diese experimentellen Momente werden mit den als Vektorsummen aus den Gruppenmomenten berechneten Momenten verglichen.

Es ergibt sich:

Die klassische ebene reguläre Benzolformel

1) Zeitschr. phys. Chem. (A) **138**, 75, 1928.

1) Die Naturwissenschaften **15**, 669, 1927.

wird durch die Untersuchung gestützt, andere Formeln nicht.

Für Dinitro-, Chlornitro- und Bromnitrobenzole, Dinitronaphthaline und Nitrotoluole ergibt sich gute Übereinstimmung zwischen experimentellen und berechneten Momenten. Im Fall der Nitroaniline deformieren die Gruppen einander erheblich.

Die Nitroanisole geben große Abweichungen. Ähnliche Abweichungen werden immer für Anisole gefunden. Die Abweichungen sind zu verstehen, wenn man annimmt, daß die zwei Bindungen des Sauerstoffatoms einen Winkel bilden, der von 180° verschieden ist. Das heißt, daß das Gruppenmoment schräg in der Methoxygruppe steht.

Die substituierenden Gruppen teilen sich somit in drei Gruppen ein:

1. Solche, die mit dem positiven Pole nach außen weisen.

2. Solche, die mit dem negativen Pole nach außen weisen.

3. Solche, in welchen das Gruppenmoment schräg in der Gruppe steht. Diese bilden also einen Übergangstypus.

NO_2, Cl und Br gehören zum einen, CH_3 und NH_2 zum andern der zwei ersten Typen, es läßt sich aber nicht entscheiden, welcher Typus positiv und welcher negativ ist.

Kopenhagen, Chem. Laboratorium der Landwirtschaftlichen Hochschule.

(Eingegangen 25. April 1929.)

Zur Frage der Additivität molekularer Dipolmomente[1].

(Zugleich ein Beitrag zur Frage nach der Konstitution der $C\alpha_4$-Verbindungen.)

Von A. Eucken und L. Meyer.

J. J. Thomson[2]) hat wohl als erster an den Disubstitutionsprodukten des Benzols gezeigt, daß das resultierende elektrische Moment eines Moleküls in erster Näherung durch eine vektorielle Addition der Momente der einzelnen Gruppen erhalten werden kann. Dieser Gedanke wurde von Smith und Morgan[1]), Errera[2]), Höjendahl[3]) und besonders J. W. Williams[4]) weiter verfolgt, doch sind die Berechnungen teilweise nicht völlig konsequent durchgeführt worden, was zu mancherlei Unstimmigkeiten führte (vgl. vor allem Williams, Abh. c) und sogar Zweifel an der grundsätzlichen Berechtigung der Additivitätsregel erweckte. Es erschien daher erwünscht, zur Prüfung dieser Frage eine Neuberechnung der Dipolmomente einer Anzahl von Beispielen vorzunehmen.

Wir gelangten hierbei zu einigen, wie wir glauben, beachtenswerten Ergebnissen, die wir in qualitativer Hinsicht für zuverlässig halten, während sie in quantitativer Hinsicht, im Hinblick auf die primitiven Grundannahmen, die der gesamten Rechnungsart zugrunde liegen, nur als provisorisch anzusehen sind.

1. Allgemeine Voraussetzungen.

Wir führten die Berechnung unter folgenden Voraussetzungen aus:

a) Als Träger der einzelnen Dipolmomente, aus denen sich dasjenige einer Molekel vektoriell additiv zusammensetzt, kommen nicht einzelne Atome oder Atomgruppen in Frage, sondern (ähnlich wie bei den Refraktionsäquivalenten[5])) primär die Bindungen zwischen je zwei Atomen. Häufig ist es allerdings bequem, mit dem resultierenden Moment eines ganzen Radikals (z. B. CH_3) und dessen Bindungsmoment gegenüber demjenigen Atom (z. B. C) zu operieren, mit welchem dasselbe verkettet ist (insgesamt also mit dem Moment der Vereinigung $C—CH_3$). Trotzdem ist das Zurückgreifen auf die Bindungsmomente häufig nicht unwesentlich, da sich hieraus wichtige Hinweise für die Richtung des resultierenden Momentes ergeben.

b) Dieses Zurückgehen auf die Momente einzelner Bindungen führt sofort zu der Frage, ob und in welchem Umfange man diesen Größen einen einigermaßen konstanten Wert beimessen kann, was ja die Grundvoraussetzung für die Additivi-

1) Unmittelbar nach Fertigstellung des Manuskriptes dieser Arbeit erhielten wir Kenntnis, von einer Untersuchung K. L. Wolfs (Z. f. phys. Chem. Abt. B **3**, 128, Mai 1929), deren Inhalt sich eng mit dem der unsrigen berührt. Trotzdem möchten wir unsere Abhandlung in unveränderter Gestalt der Öffentlichkeit vorlegen, da wir zu dem Eindruck gelangten, daß unsere Aussagen und Ergebnisse etwas schärfer präzisiert sind und z. T. über diejenigen K. L. Wolfs hinausgehen.

Zusatz bei der Korrektur: Indessen wurde im Anschluß an eine Unterredung, die der eine von uns mit Dr. Sack-Leipzig hatte, der Text des Abschnittes 1 d nachträglich etwas geändert, da sich unsre ursprüngliche Darstellung nicht als völlig korrekt erwies.

2) Phil. Mag. (6) **46**, 497, 1923.

1) Journ. Am. Soc. **49**, 1030, 1927.

2) Physik. Zeitschr. **27**, 764, 1926.

3) a: Nature **117**, 892, 1926; b: Studies of Dipole-Moments, Dissertation Kopenhagen 1928.

4) a: Physik. Zeitschr. **29**, 174; b: ebenda **29**, 274; c: ebenda **29**, 683, 1928.

5) Vgl. hierzu A. Eucken, Grundriß der physikalischen Chemie, 1. Aufl. (1922), S. 461. Diese Auffassung ist später insbesondere von Smyth (Phil. Mag. **50**, 361 (1925)), sowie von K. Fajans und Knorr (Ber. d. dt. chem. Ges. **59**, 249 (1926)) vertreten worden.

tätsregel darstellt. Es kann keinem Zweifel unterliegen, daß tatsächlich eine gegenseitige Beeinflussung benachbarter Momente stattfindet, und zwar in dem Sinne, daß zwei an demselben Atom angreifende Momente sich gegenseitig schwächen, wenn die gleichsinnigen Ladungen in diesem Atom zusammenfallen, dagegen verstärken, wenn die entgegengesetzten Ladungen der Momente sich in dem betreffenden Atom vereinigen, so daß in beiden Fällen eine Verringerung des Gesamtmomentes erreicht wird. Es liegt aber in der Natur der Sache (falls man die gesamte Grundlage der Berechnung überhaupt als berechtigt anerkennt), daß diese gegenseitige Beeinflussung nur relativ geringfügig ist, wenn man die Dipolmomente von Bindungen vergleicht, die nicht an ein und demselben Atom angreifen.

Als Beispiel sei das Chloroform betrachtet. Wenn man der Reihe nach drei *Cl*-Atome an einem *C*-Atom angreifen läßt, so wird letzteres dem Hinüberziehen der Elektronen naturgemäß beim ersten *Cl*-Atom einen geringeren Widerstand entgegensetzen als beim zweiten und dritten. Infolgedessen muß das resultierende Moment der drei zusammentreffenden Bindungsmomente erheblich kleiner sein, als sich durch die vektorielle Addition der drei Dipolmomente der einzelnen Bindungen *C—Cl* ergibt[1]), die aus einer Verbindung ermittelt sind (z. B. H_3CCl), bei denen nur ein *Cl*-Atom mit dem *C*-Atom verkettet ist. Andererseits wird das *C*-Atom bei seiner Kopplung an drei *Cl*-Atome so weitgehend von Elektronen entblößt, daß es das Elektron des *H*-Atoms stärker als sonst herüberzieht, so daß das Dipolmoment der *HC*-Bindung anwächst[2]). Tatsächlich überwiegt im vorliegenden Falle der Einfluß der Momentverminderung der *C—Cl*-Bindung, denn nach der Additivitätsregel berechnet sich für das Gesamtmoment der Wert 1,9 (vgl. Tab. I)[3]), während etwa 1,0 beobachtet wurde. Man hat daher anzunehmen, daß sich das normale Dipolmoment der Bindung *C—Cl* im Chloroform von 1,5 auf etwa 0,4 vermindert, dagegen dasjenige der Bindung *H—C* von 0,4 auf etwa 0,6 anwächst.

Indessen liegt beim Chloroform ein extremer Fall vor wegen des gleichzeitigen Angreifens dreier relativ stark negativer Atome an ein Zentralatom. Zwar wird es auch sonst nicht möglich sein, den geschilderten Effekt zu vernachlässigen, sobald mehrere Atome, deren Bindungen zum Dipolmoment beitragen, an ein und dasselbe Atom angelagert sind. Doch ist anzunehmen, daß die Beeinflussung im allgemeinen prozentual kleiner sein wird als beim Chloroform. Wir haben in derartigen Fällen die Erhöhung bzw. Erniedrigung der Momente nur roh abgeschätzt, da uns eine exakte Berechnung des Effektes gegenwärtig noch nicht möglich schien. Übrigens sind die meisten (und gerade die wichtigsten) unserer Ergebnisse hiervon unabhängig, da sich diese auf Molekeln beziehen, bei denen die Momente der einzelnen wirksamen Bindungen relativ weit voneinander entfernt sind.

c) Entsprechend den Grundvorstellungen der Stereochemie wurde angenommen, daß bestimmte Valenzrichtungen existieren, deren gegenseitige Winkel innerhalb relativ enger Grenzen ein für allemal festgelegt sind. Die Berechtigung gerade dieser Annahme wird freilich durch die neueren Ergebnisse der Atomphysik in Frage gestellt[1]). In der Tat läßt sich nämlich zeigen[2]), daß man auch durch rein elektrostatische Betrachtungen an sich zu gewinkelten Molekeln (z. B. beim Typus H_2O) bzw. zu Pyramidenformen (beim Typus NH_3) gelangt, wenn man die Polarisierbarkeit des Mittelatoms berücksichtigt[3]). Freilich dürften hierbei die Winkel nicht ein für allemal konstant sein, sondern müßten sich ändern, wenn man die an das Mittelatom gebundenen Atome wechselt.

Da indessen die Frage vom theoretischen Standpunkt zurzeit wohl noch nicht als vollkommen geklärt anzusehen ist und zahlreiche chemische Erfahrungen unbedingt dafür sprechen[4]), daß die Valenzwinkel weitgehend konstant sind, schlossen wir uns letzterer Auffassung wenigstens soweit an, daß wir ein Variabilitätsbereich der fraglichen Winkel von etwa 10^0 annehmen. Auf diese Weise waren wir auf der einen Seite im Hinblick auf die den Versuchsdaten noch anhaftenden Unsicherheiten (bis zu $\pm 0{,}1 \cdot 10^{-18}$) in der Lage, tatsächlich mit konstanten Winkel-

1) Im folgenden soll der positive Partner immer an erster Stelle geschrieben werden.

2) Diese Änderung der *H-C*-Bindung äußert sich auch in dem Befund von Ellis (Phys. Rev. (2) **32**, 324, 1928) welcher aus spektroskopischen Daten für die Spaltungswärme der *HC*-Bindung im Chloroform einen etwa 10 Proz. höheren Wert berechnet als z. B. für Hexan.

3) Bei den angegebenen Zahlen für die Dipolmomente ist der Kürze wegen der Faktor 10^{-18} fortgelassen.

1) Vgl. hierzu Hund, Zeitschr. f. Elchem. **34**, 437 (1928).

2) Heisenberg. Ebenda **26**, 166, 1924; Hund, Zeitschr. f. Phys. **31**, 81; **32**, 1, 1925.

3) Anscheinend ist indessen noch nicht darauf hingewiesen, daß man die von Weißenberg, Mark u. a. angenommene pyramidale Gestalt des Pentaerythrits und seiner Abkömmlinge nicht auf dieser Grundlage zu erklären vermag, da hier die Grundvoraussetzung, das Vorhandensein eines stark negativ ionisierten (relativ leicht polarisierbaren) Zentralatoms nicht erfüllt ist.

4) Vorländer, Physik. Zeitschr. **21**, 590, 1920; J. Piccard, Helv. chim. acta **4**, 407, 1921; **5**, 72, 245, 1922; **7**, 800, 1924.

werten zu rechnen (indem kleinere Variationen der Winkel für das Endergebnis innerhalb der Fehlergrenzen liegen), andererseits tragen wir dadurch der oben erwähnten Auffassung wenigstens bis zu einem gewissen Grade Rechnung.

d) Wie in der Stereochemie wird angenommen, daß bei einfacher Bindung zweier Atome an sich eine freie Drehbarkeit um die Valenzrichtung besteht. Freilich wird dieselbe mehr oder weniger dadurch eingeschränkt, daß sich hierbei gleichsinnig geladene Atome möglichst weit voneinander zu entfernen, ungleichartig geladene dagegen möglichst anzunähern suchen. Es existiert somit eine Gleichgewichtslage, die für den Fall einer Säure vom Typ *RCOOH* durch Fig. 1a veranschaulicht wird und die zu einem verhältnismäßig kleinem Gesamtmoment führt, da

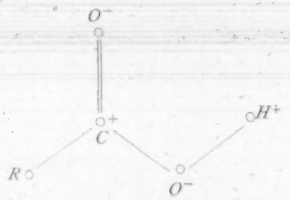


Fig. 1a.

sich hier die Einzelmomente weitgehend kompensieren (das *H*-Ion ist um das rechts unten befindliche *O*-Ion drehbar).

Infolge der Wärmebewegung wird das drehbare Radikal bzw. Ion nun um diese Gleichgewichtslage Rotationsschwingungen ausführen, die eine um so größere Amplitude (um so geringere Frequenz) besitzen, je kleiner die auf dasselbe seitens der Nachbarionen ausgeübte Kraft ist. Bei verschwindend kleiner Kraft und gleichzeitiger Einwirkung eines starken äußeren Feldes ist (im Falle einer Säure vom Typ *RCOOH*) im Prinzip die durch Fig. 1b wiedergegebene Einstellung möglich, welche offenbar durch ein relativ großes Dipolmoment ausgezeichnet ist. Indessen muß betont werden, daß diese Einstellung bei normaler Temperatur infolge der großen Amplitude der Wärmeschwingungen im Durchschnitt nicht realisierbar ist; in Wirklichkeit wird man daher zu einem merklich kleineren Gesamtmoment gelangen.[1])

1) Eine Formel für das durchschnittliche Gesamtmoment einer Molekel bei völlig freier Drehbarkeit zweier Radikale wurde von J. W. Williams angegeben (Zeitschr. f. phys. Chem. 138, 75, 1928); doch scheint es uns zweifelhaft, ob die Berechnungsart dieses Autors den tatsächlichen Verhältnissen bereits genügend angepaßt ist.

Solange über die auf das drehbare Radikal (Ion) ausgeübte Kraft nichts Näheres bekannt ist, bleibt offenbar nichts übrig, als die Berechnung einmal für den Fall einer relativ starken Kraft auszuführen, wodurch man zu einem Minimalwert des resultierenden Momentes gelangt (Fig. 1a), das andere Mal für den Fall einer verschwindend geringen Kraft, die zu einem Maximalwert des Dipolmomentes führt, der freilich infolge der Wärmebewegung erheblich unter dem nach Fig. 1b zu berechnenden Wert liegen muß.

Im Falle, daß die auf das drehbare Radikal ausgeübte Kraft relativ groß ist und dieses in seiner Gleichgewichtslage einigermaßen festgehalten wird, was die Regel zu sein scheint, wirkt ein äußeres elektrisches Feld ähnlich wie bei der sog. Verschiebungspolarisation, d. h. das drehbare Radikal wird durch das Feld ein wenig aus seiner Gleichgewichtslage herausgedreht, während die (passend als Drehungspolarisation bezeichnete) Erscheinung bei einer schwachen gegenseitigen Einwirkung benachbarter Ionen der sog. Orientierungspolarisation näher verwandt ist. Da die Verschiebungspolarisation von der Temperatur unabhängig, die Orientierungspolarisation abhängig ist, vermuten wir, daß man über die Drehungspolarisation durch exakte Messungen der Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante von Fall zu Fall näheren Aufschluß erhalten kann, während dieselbe durch die sonstigen speziell zur Ermittelung der Verschiebungspolarisation gebräuchlichen Methoden nicht erfaßt wird.

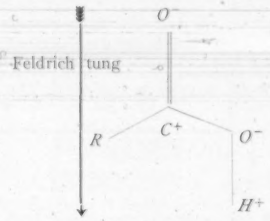


Fig. 1b.

2. Durchführung der Berechnung.

Bei der Durchführung der Berechnung wurden folgende numerische Daten benutzt:

a) Die (durchschnittlichen) Valenzwinkel betragen:

Beim Sauerstoff 110°.[1])
Beim Kohlenstoff (Tetraederwinkel) 110°:
Beim doppelt gebundenen Kohlenstoff werden zwei Einzelvalenzen zusammengefaßt.

b) Die (ungestörten) Dipolmomente der hier in Frage kommenden Einzelbindungen sind in folgender Tabelle angegeben.

Tabelle I.

Bindung	berechnet aus	Moment
$C-C$	Äthan	0
$H-O$	$H_2O: \mu = 1{,}8$	1,6
$C=O$	Azeton: $\mu = 2{,}7$	2,3
H_3C-C	Williams l. c.	0,4
$H-C$	CH_3	0,4[2]) [3])
$C-O$	Äther: $\mu = 1{,}2$	0,7
$C-Cl$	$C_6H_5Cl: \mu = 1{,}5$	1,5

1) Vgl. hierzu insbesondere J. Piccard (Helv. chim. acta **7**, 800, 1924).

Auch die von A. Eucken aus den ultraroten Spektrum berechneten Trägheitsmomente des H_2O-Dampfes sind mit einem Winkel von 110° gut vereinbar (Jahrb. d. Radioakt. u. Elektr. **16**, 408, 1920), doch kann das damals benutzte Rechenverfahren z. Z. nicht mehr als zutreffend angesehen werden, so daß die mit seiner Hilfe erhaltenen Daten nicht mehr als sichergestellt betrachtet werden können. Leider sind die heutigen für ein Molekel vom Typus H_2O gültigen Formeln so kompliziert (vgl. hierzu etwa Witmer, Proc. Nat. Acad. Amer. **13**, 60 (1927), daß eine numerische Auswertung derselben an Hand der vorliegenden Spektralbeobachtungen bisher noch nicht durchgeführt werden konnte.

Mit dem von Heisenberg (l. c.) als wahrscheinlich bezeichneten Winkel 64° beim O-Atom, der gleichfalls mit den von Eucken angegebenen Trägheitsmomenten des H_2O vereinbar ist, erhält man keine mit den experimentellen Befunden vereinbaren Werte für die resultierenden Momente. So ergibt sich z. B. für Alkohol 1,1 statt 1,6 für die $COOH$-Gruppe 2,2 statt 1.

2) Die HC-Bindung im Benzol scheint im Gegensatz hierzu ein äußerst geringes Moment aufzuweisen, wie es auch der Unterschied Benzol 0, Toluol 0,4 zeigt. Dieser Befund wird durch die Tatsache gestützt, daß auch andere physikalische Konstanten der CH-Bindung in aromatischen und aliphatischen Verbindungen merkliche Unterschiede aufweisen. Beispielsweise wurde von Ellis (l. c.) für die Trennungsarbeit der CH-Bindung im ersten Falle ein um etwa 20 Proz. höherer Wert gefunden als im letzten. Besonders auffallend tritt der Unterschied bei den CH-Linien des Raman-Effektes zutage. Vgl. hierzu Dadieu und Kohlrausch, Wiener Akad. Ber. **138**, 41, 1929. Diese Zeitschr. **XXX**, 385 (1929).

3) Im Hinblick auf einige Veröffentlichungen, in denen behauptet wird, innerhalb der CH-Bindung lade sich das H-Atom negativ, das C-Atom positiv auf (Arkel und de Boer, Zeitschr. f. phys. Chem. **122**, 101, 1926; Zeitschr. f. Phys. **41**, 27, 1927; R. Samuel, ebenda **49**, 9, 1928) möge ausdrücklich darauf hingewiesen werden, daß die gesamten, für Dipolmomente erhaltenen Ergebnisse unbedingt verlangen, dem H-Atom gegenüber dem C-Atom einen positiven Ladungsüberschuß zuzuschreiben.

c) Mit Hilfe der Angaben unter a und b berechnet sich zunächst für das an Kohlenstoff gebundene Radikal OH der Wert −1,5.

Wie die Fig. 2 erkennen läßt, steht dieses Moment nahezu senkrecht auf der dem O-Atom

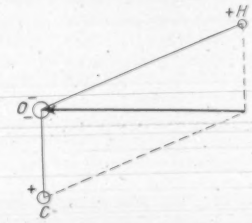


Fig. 2.

zugerichteten Valenzrichtung des C-Atoms. Berechnet man nun mit demselben das Dipolmoment etwa des Methylalkohols (unter Berücksichtigung des Momentes des Radikals CH_3), so zeigt sich, daß der gefundene Wert etwas zu klein ist (1,55 anstatt 1,63), was offenbar von der unter 1b besprochenen gegenseitigen Beeinflussung herrührt. In der Tat muß man wohl annehmen, daß das Dipolmoment $H \rightarrow O$ im H_2O etwas kleiner ist, als in der Kombination $C-OH$, doch erkennt man, daß der Effekt nur geringfügig ist.

d) Mit den Angaben unter a und b gelangt man für das Radikal $C-COOH$ zu den beiden

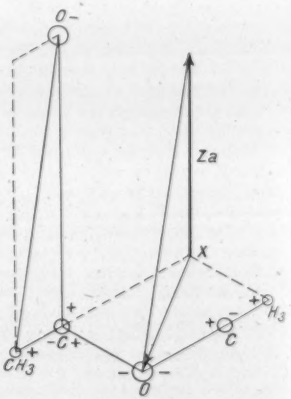


Fig. 3a.

Grenzwerten 1,1 und 3,7 (Fig. 1a und b). Da indessen die beiden einander anziehenden Atome O und H nur wenig voneinander entfernt sind, ist anzunehmen, daß das Dipolmoment in der Nähe

der unteren Grenze liegen muß. Gegenüber dem empirischen Ergebnis von $\mu = 1{,}0$, das sich freilich bisher nur auf eine einzige Messung (Benzoesäure) stützt, ist indessen auch die untere Grenze

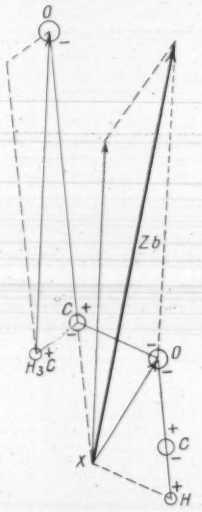


Fig. 3b.

noch ein wenig zu hoch, was wiederum auf eine wenn auch geringfügige Beeinflussung der benachbarten Momente hinweist.

c) Als Beispiel für eine Berechnung des Dipolmomentes einer komplizierteren Verbindung sei die des Methylazetates angeführt (Fig. 3):

Berechnung der Resultierenden OX:

$$OX^2 = 0{,}7^2 + 1{,}1^2 - 2 \cdot 0{,}7 \cdot 1{,}1 \cdot \cos 70^0 = 1{,}17; \quad OX = 1{,}07.$$

Berechnung des Winkels COX:

$$\cos COX = \frac{0{,}7^2 + 1{,}07^2 - 1{,}1^2}{2{,}0 \cdot 1{,}07} = 0{,}301;$$

$$\text{Winkel } COX = 72{,}5^0.$$

Berechnung der Resultierenden $H_3C - O$:

$$(H_3C - O)^2 = 0{,}4^2 + 2{,}25^2 - 2 \cdot 0{,}4 \cdot 2{,}25 \cdot \cos 125^0 = 6{,}34$$

$$H_3C - O = 2{,}52.$$

Berechnung des Winkels $C - CH_3 - O$:

$$\cos C - CH_3 - O = \frac{0{,}4^2 + 2{,}52^2 - 2{,}25^2}{2 \cdot 0{,}4 \cdot 2{,}52} = 0{,}726 \quad \text{Winkel } C - CH_3 - O = 41{,}4^0$$

Winkel der beiden Resultierenden miteinander:

Fall a: $(180 - 110 + 41{,}4)^0 - (180 - 72{,}5)^0 = 3{,}9^0$,

Fall b: $(180 - 110 + 41{,}4)^0 - 72{,}5^0 = 38{,}9^0$.

Resultierendes Gesamtmoment:

Fall a:

$$Z_a^2 = 2{,}52^2 + 1{,}07^2 - 2 \cdot 2{,}52 \cdot 1{,}07 \cdot \cos 3{,}9^0 = 1{,}14.$$

Fall b:

$$Z_b^2 = 2{,}52^2 + 1{,}07^2 + 2 \cdot 2{,}52 \cdot 1{,}07 \cdot \cos 38{,}9^0 = 11{,}70.$$

$$Z_a = 1{,}1 \qquad Z_b = 3{,}4$$

4. Ergebnisse.

Die von uns durchgerechneten Beispiele sind in Tabelle II und III zusammengestellt.

Tabelle II.

Stoffe ohne freie Drehbarkeit.

Substanz	Moment berechnet	Moment gefunden
Azetaldehyd	2,7	2,7
Trans $CHCl = CHCl$	0	0
Cis $CHCl = CHCl$	1,9	1,9
p-Dichlorbenzol	0	0
m-Dichlorbenzol	1,5	1,5
p-Xylol	0	0,06 — 0,2
m-Xylol	0,4	0,46
o-Xylol	0,68	0,6
Phenol	1,5	1,6
p-Chlorphenol	2,3	2,4

Tabelle III.

Stoffe mit freier Drehbarkeit

Substanz	berechnetes Moment Maximal	Minimal	Moment gefunden
p-Kresol	1,5	1,5	1,6
m-Kresol	1,9	1,2	1,6
o-Kresol	1,9	1,2	1,45
p-Chlorphenol	2,3	2,3	2,4
o-Chlorphenol	2,9	0,7	1,3
Methylazetat	3,4	1,1	1,7
Pentaerythrit	ca. 6	0	bis 2

Es zeigt sich vor allem, daß man nunmehr auch bei den Kresolen, deren Berechnung Williams zu Widersprüchen führte[1]), zu durchaus befriedigen-

1) l. c. Abhandlung c.

den Ergebnissen gelangt, indem beim *p*-Kresol, wo die freie Drehbarkeit nicht von Einfluß auf das resultierende Dipolmoment ist, das gemessene Dipolmoment mit dem berechneten übereinstimmt, während es bei den anderen Isomeren in das theoretisch zulässige Intervall hineinfällt. In Übereinstimmung mit obigen Überlegungen, nach welchen das drehbare Radikal um so weniger fest in der Gleichgewichtslage fixiert ist, je weiter die aufeinander wirkenden Ionen von einander entfernt sind, weicht das gefundene Dipolmoment bei dem *m*-Kresol von dem berechneten Minimalwert mehr ab als bei dem *o*-Kresol.

b) Verbindungen vom Typ Ca_4.

Ohne eine freie Drehbarkeit einzelner Gruppen wäre auf Grund der Vorstellungen der klassischen Stereochemie, welche ja durch die Angaben Schleedes und seiner Mitarbeiter[1]) (im Gegensatz zu den oben erwähnten Arbeiten Weißenbergs) gestützt wird, bei allen Ca_4-Verbindungen das Dipolmoment Null zu erwarten. Wenn nun von Ebert, Eisenschitz, v. Hartel[2]) ein Dipolmoment gefunden wurde, so kann dies nur an der Drehbarkeit liegen. Aus dem Vorangehenden ist es einleuchtend, daß auch hier die Drehbarkeit aus der Lage des Energieminimums ceteris paribus um so leichter sein muß, je weiter voneinander entfernt die betreffenden Gruppen sind. Daher ist bei denjenigen Stoffen ($C(CH_2Cl)_4$; $C(CH_2Br)_4$; $C(CH_2J)_4$), bei denen stark geladene Halogenionen nicht allzuweit voneinander entfernt sind, kein merkliches Moment gefunden worden, während Stoffe mit weiter auseinanderstehenden und deshalb leichter drehbaren Radikalen ein scheinbares Dipolmoment zeigen, welches offenbar auf eine endliche Drehungspolarisation zurückzuführen ist ($C(CH_2ONO_2)_4$; $C(OCH_3)_4$; $C(OC_2H_5)_4$; $C(CH_2O_2C \cdot CH_3)_4$; $C(COOC_2H_5)_4$).

Im allgemeinen sind bei den speziell von Ebert, v. Hartel und Eisenschitz gemessenen Stoffen die (scheinbaren) Dipolmomente noch relativ klein, während Estermann für Pentaerythrit (im Dampfzustande) den Wert von etwa $2 \cdot 10^{-18}$ angibt[3]). Indessen ist auch letzterer noch mit unseren Annahmen durchaus vereinbar.

Wir halten es hiernach kaum mehr für zweifelhaft, daß die von Ebert und Mitarbeitern erhaltenen Resultate durchaus im Sinne einer tetraedrischen Anordnung der Valenzen des zentralen *C*-Atoms zu deuten sind[1]). Trotzdem beabsichtigen wir unsere Auffassung durch Messungen der Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten einiger der fraglichen Stoffe im gelösten Zustande nachzuprüfen, durch die es möglich sein müßte, auch die Drehungspolarisation experimentell zu erfassen.

Zusammenfassung.

Es wird gezeigt, inwieweit eine Dipoladditivitätsregel Gültigkeit haben kann, indem eine Neuberechnung molekularer Dipolmomente vorgenommen wird, bei der aber nicht wie bisher auf die Momente einzelner Gruppen sondern strenger auf die Momente der einzelnen Bindungen zurückgegriffen wird. Daraus ergeben sich wichtige Aufschlüsse über die Orientierung des resultierenden Momentes. Auf Grund der stereochemischen Drehbarkeit einzelner Gruppen ergibt sich ein bisher nicht beachteter Fall einer Polarisation (sog. Drehungspolarisation), der das scheinbare Moment vieler Ca_4-Verbindungen vortäuscht.

1) Eine der unsrigen nahestehende Deutung des Auftretens von Dipolmomenten bei Ca_4-Verbindungen schlägt W. Hückel vor (Zeitschr. f. phys. Chem. Abt. B **2**, 451, 1929), indem er verschiedene Lagen der drehbaren Radikale annimmt, welche sich durch geringfügige Energieunterschiede voneinander unterscheiden. Indessen präzisiert Hückel nicht genügend, auf welche Weise die Radikale in diese energiereichen Lagen gelangen. Offenbar sieht er dieselben gewissermaßen als allotrope (bzw. isomere) Modifikationen der energieärmsten (stabilsten) Konfiguration an, deren Bildung in der Tat (wenigstens zu einem kleinen Prozentsatz) bei höheren Temperaturen thermodynamisch möglich wäre. Indessen verträgt sich eine freie Drehbarkeit nur schlecht mit der Bevorzugung bestimmter Lagen. Den tatsächlichen Verhältnissen wird man daher wohl besser gerecht, wenn man wie oben geschildert annimmt, daß die drehbaren Gruppen teilweise durch das äußere elektrische Feld, teilweise durch die Wärmebewegung aus ihren stabilsten Lagen, die bei den Ca_4-Verbindungen zu dem Gesamtmoment null führen, entfernt werden.

Zusatz bei der Korrektur: Herr Dr. Sack-Leipzig machte uns freundlichst darauf aufmerksam, daß sich bereits bei Höjendahl (Dissertation S. 61) eine kurze Bemerkung des Inhalts befindet, daß die beobachteten endlichen Dipolmomente der Ca_4-Verbindungen auf die freie Drehbarkeit der Radikale zurückzuführen sind.

(Eingegangen 6. Mai 1929.)

1) Zeitschr. f. anorg. Chem. **168**, 313, 1928; ebenda **172**, 121, 1928; ebenda **174**, 318, 1928.
2) Zeitschr. f. phys. Chem. B **1**, 94, 1928.
3) Zeitschr. f. phys. Chem. Abt. B **2**, 287, 1929.

Bemerkungen über den Reibungswiderstand und das Druckgefälle.

Von S. Tarassenko.

In meiner Abhandlung „Über das Gesetz des Druckgefälles in Kreisrohren bei großen Reynoldsschen Zahlen und seine Anwendung für die Bestimmung des Reibungswiderstandes einer Platte“[1]) ermittelte ich, bei Anwendung des Gesetzes der Wurzel der achten Potenz für die Geschwindigkeitsverteilung, folgende Formel für das Druckgefälle in Kreisrohren:

$$h = 0{,}104 \left(\frac{\nu}{a u}\right)^{1/4} \frac{l}{a} \frac{u^2}{2g}, \qquad (1)$$

wobei ν = kinematische Zähigkeit, u = mittlere Geschwindigkeit und a = Rohrhalbmesser ist. Die Ergebnisse dieser Formel stimmen sehr gut mit den Versuchen von Jakob[2]) und Stanton[3]) überein. In derselben Abhandlung habe ich für die Schubspannung τ, die an der Oberfläche infolge jäher Geschwindigkeitsänderung in der Grenzschicht entsteht, folgenden Ansatz aufgestellt:

$$\tau = 0{,}0378 \left(\frac{\nu}{\delta u_1}\right)^{1/4} \frac{\varrho u_1^2}{2}, \qquad (2)$$

wobei u_1 = Geschwindigkeit der ungestörten, ausströmenden Flüssigkeit, δ = Dicke der Grenzschicht ist, woraus wir für den Reibungswiderstand einer Platte

$$W = 0{,}059 \left(\frac{\nu}{l u_1}\right)^{1/10} l \frac{\varrho u_1^2}{2}$$

haben. Diese Formel entspricht vollständig den Versuchen von Wieselsberger[4]).

In der vorliegenden Bemerkung ziehe ich mein Gesetz der 8. Wurzel zur Bestimmung des Reibungswiderstandes einer rotierenden Scheibe und zum Feststellen der Größe des Druckgefälles in einer glatten Rinne heran.

1. Reibungswiderstand einer rotierenden Scheibe.

Zur Bestimmung des Reibungswiderstandes einer rotierenden Scheibe, bei verhältnismäßig großen Reynoldsschen Zahlen, wenden wir den Ansatz über die Impulsmenge an. Im Fall einer rotierenden Scheibe geht der Zuwachs in der Impulsmenge in zwei Richtungen vor sich: in der radialen Richtung und in der tangentialen Richtung, d. h. perpendikulär diesem Halbmesser. Um die Gleichung der Impulsmenge zu erhalten, ist vor allem die Zunahme der Impulsmenge in der radialen Richtung zu ermitteln. Die Impulsmenge der Flüssigkeit, die durch die

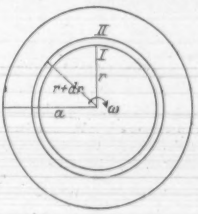


Fig. 1.

Oberfläche eines dem Richtungsumfang I (s. Fig. 1) entsprechenden Kreiszylinders strömt, ist

$$J_1 = \varrho r v_r^2.$$

Die Impulsmenge der Flüssigkeit durch die Oberfläche des Zylinders II ist

$$J_2 = \varrho (r + dr) \left(v_r + \frac{\partial v_r}{\partial r} dr\right)^2.$$

Die elementare Zunahme der Impulsmenge ist:

$$dJ = \frac{\partial}{\partial r} [\varrho v_r^2 r]\, dr.$$

Die vollständige Zunahme:

$$J_n = \varrho \int_0^\delta \frac{\partial}{\partial r} [r v_r^2 dx]\, dr, \qquad (3)$$

wobei δ = Grenzschichtdicke ist, die sich bildet infolge der Zähigkeit dieser Flüssigkeit an der Wand der rotierenden Scheibe. Außer der radialen Komponente der Veränderung der Impulsmenge wird in der radialen Richtung auch die Zentrifugalkraft der Flüssigkeit wirken, die sich zusammen mit der Scheibe dreht:

$$- \varrho \int_0^\delta v_t^2 dx\, dr. \qquad (4)$$

Analog vorgehend, finden wir leicht einen Ausdruck für die tangentielle Komponente der Veränderungen in der Impulsmenge:

$$J_t = 2\pi\varrho \int_0^\delta \frac{\partial}{\partial r} [r^2 v_t v_r dx]\, dr \qquad (5)$$

Um die Gleichungen der Veränderung der Impulsmenge zu erhalten, genügt es die Aus-

1) Erscheint in „Zeitschr. f. angew. Mathematik u. Mechanik“.

2) M. Jakob u. E. Erk, Der Druckabfall in glatten Rohren und die Durchflußziffer von Normaldüsen. Forschungsarb. des V. D. I., H. 267, 1924.

3) T. Stanton and J. Pannell, Similarity of motion in relation to the surface friction of fluids. Phil. Trans. of the Royal Soc. of London (A.) **214**, 199—224, 1914.

4) Ergebnisse der Aerodynamischen Versuchsanstalt zu Göttingen, 1. Liefg., S. 120—126, 1925.

drücke (3), (4) und (5) den entsprechenden Komponenten der Schubspannung τ aus der Gleichung (2)

$$\varrho \frac{\partial}{\partial r}\left[\int_0^\delta r v_r^2 dx\right] dr - \varrho\left[\int_0^\delta v_t^2 dx\right] dr = -\tau r \cos\alpha\, dr$$

$$2\pi\varrho \frac{\partial}{\partial r}\left[\int_0^\delta r^2 v_t v_r dx\right] dr = 2\pi r^2 \tau \sin\alpha\, dr$$

gleich zu setzen. Nach Reduzierung und Ersatz von τ, $\cos\alpha$ und $\sin\alpha$ durch ihre Werte, haben wir:

$$\frac{\partial}{\partial r}\left[\int_0^\delta r v_r^2 dx\right] - \int_0^\delta v_t^2 dx = -0{,}0189\, u_1^2 \left(\frac{\nu}{\delta u_1}\right)^{1/4} \frac{v_n}{u_1} r$$

$$\frac{\partial}{\partial r}\left[\int_0^\delta r^2 v_t v_r dx\right] = 0{,}0189\, u_1^2 \left(\frac{\nu}{\delta u_1}\right)^{1/4} \frac{r\omega}{u_1} r \quad (6)$$

wobei $u_1 = \sqrt{v_n^2 + (r\omega)^2}$ ist.

Um die in der linken Seite befindlichen Glieder integrieren zu können, muß ein Ansatz für v_r und v_t gefunden werden. Das ist leicht getan, wenn man, das Gesetz der 8. Wurzel anwendend, für die Geschwindigkeitskomponenten Ansätze aufstellt, die den Grenzbedingungen entsprechen:

bei $x = 0$ $v_r = 0$ $v_t = r\omega$

bei $x = \delta$ $v_r = 0$ $v_t = 0$

$$v_t = r\omega\left[1 - \left(\frac{x}{\delta}\right)^{1/4}\right] \quad v_r = v_n \left(\frac{x}{\delta}\right)^{1/4}\left(1 - \frac{x}{\delta}\right) \quad (7)$$

Setzen wir diese Werte für v_t und v_r in die Integrale der linken Seite der Gleichungen (6) ein, so ermitteln wir nach dem Integrieren:

$$\int_0^\delta r v_r^2 dx = 0{,}2188\, r v_n^2 \delta \qquad \int_0^\delta v_t^2 dx = 0{,}0222\, r^2\omega^2\delta$$

$$\int_0^\delta r^2 v_r v_t dx = 0{,}0627\, r^3 \omega v_n \delta\,. \quad (8)$$

Nach Einsetzen in (6) und einiger Umformungen erhalten wir:

$$\frac{\partial}{\partial r}\left[0{,}2188\, r v_n^2 \delta\right] - 0{,}0222\, r^2\omega^2\delta$$

$$= -0{,}0189 v_n^2 r \left(\frac{\nu}{\delta v_n}\right)^{1/4}\left[1 + \left(\frac{r\omega}{v_n}\right)^2\right]^{7/8}$$

$$\frac{\partial}{\partial r}\left[0{,}0627\, r^3 \omega\, v_n \delta\right]$$

$$= 0{,}0189\, r^4\omega^2 \left(\frac{\nu}{\delta r\omega}\right)^{1/4}\left[1 + \left(\frac{v_n}{r\omega}\right)^2\right]^{7/8}$$

Wir setzen

$$\frac{v_n}{r\omega} = b$$

und wählen eine der Lösungen, die diesem System von Gleichungen entsprechen:

$$\delta = d r^{7/11} \quad (9)$$

Nach Einsetzen, Differenzieren und einfachen Umformungen erhalten wir:

$$0{,}7956\, b^2 d - 0{,}0222\, d$$

$$= -0{,}0189\, b \left(\frac{\nu}{d\omega}\right)^{1/4}\left[1 + b^2\right]^{7/16} \quad (10)$$

$$0{,}2907 b d = 0{,}0189 \left(\frac{\nu}{d\omega}\right)^{1/4}\left[1 + b^2\right]^{7/16} \quad (11)$$

oder, eine Gleichung durch die andere dividierend,

$$0{,}7956 b^2 - 0{,}0222 = -0{,}2907 b^2,$$

woraus

$$b = 0{,}143 \quad (12)$$

folgt. Durch Einsetzen in (10) erhalten wir:

$$d = 0{,}529 \left(\frac{\nu}{\omega}\right)^{4/11},$$

woraus sich für die Grenzschichtdicke

$$\delta = 0{,}529\, r^{7/11}\left(\frac{\nu}{\omega}\right)^{4/11} \quad (13)$$

oder

$$\delta = 0{,}529 r \left(\frac{\nu}{\omega r^2}\right)^{4/11}$$

ergibt. Formel (13) zeigt, daß bei einer rotierenden Scheibe die Grenzschichtdicke im Falle einer turbulenten Bewegung der Flüssigkeit nicht nur von der Winkelgeschwindigkeit ω abhängt, sondern auch von der Entfernung der Drehachse (die Dicke der Schicht wächst proportional $r^{7/11}$), im Falle einer laminaren Bewegung hängt, wie bekannt[1]), die Grenzschichtdicke nur von ω ab.

Um die erhaltenen Ergebnisse mit den Versuchen von G. Kempf[2]) und W. Schmidt[3]) zu vergleichen, ist ein Ansatz für das Moment des Reibungswiderstandes einer rotierenden Scheibe aufzustellen:

$$M = 2\pi a^2 \varrho \int_0^\delta v_t v_r dx\,, \quad (14)$$

wobei a = Halbmesser der Scheibe ist. Nach Aufstellung von (8) (12) und (13) erhalten wir:

$$M = 0{,}0298\, a^5 \omega^2 \varrho R^{-4/11},$$

wobei $R = \frac{a^2\omega}{\nu}$ die Reynoldssche Zahl für die Scheibe ist; oder für die Reibung an beiden Seiten der Scheibe:

$$M = 0{,}0596\, a^5 \omega^2 \varrho R^{-4/11}$$

1) Th. v. Kármán, Über laminare und turbulente Reibung. Zeitschr. f. angew. Math. u. Mech., 1, 247, 1921.

2) G. Kempf, Über Reibungswiderstand rotierender Scheiben. Vorträge aus dem Gebiete Hydro- u. Aerodynamik. (Innsbruck 1922), 168.

3) W. Schmidt, Zeitschr. Ver. D. I. Bd. 65, S. 441.

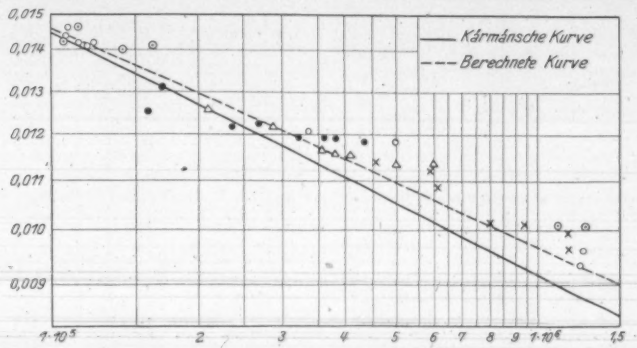


Fig. 2.

○ G. Kempf; $2a = 22{,}0$ cm; Dicke 0,8 cm
⊙ „ $2a = 44{,}0$ „ „ 1,6 „
● „ $2a = 88{,}0$ „ „ 3,2 „
△ W. Schmidt; $2a = 8{,}85$ „
× „ $2a = 11{,}8$ „ „ 0,2 „

Indem wir schließlich das Widerstandsmoment in Abhängigkeit von der Geschwindigkeitshöhe $\frac{v^2}{2g}$ ausdrücken, wobei $v = a\omega$ ist, haben wir

$$M = 0{,}1192\, R^{-1/10} \gamma a^3 \frac{v^2}{2g}, \qquad (15)$$

wobei $\gamma = \varrho g$ das spezifische Gewicht der Flüssigkeit ist. Diese Gleichung zeigt, daß der Koeffizient des Widerstandsmoments einer rotierenden Scheibe

$$c_f = 0{,}1192\, R^{-1/10} \qquad (16)$$

entspricht. Um unsere Ergebnisse mit den Versuchen von Kempf und Schmidt und der Formel v. Kármáns zu vergleichen[1]), die er auf Grund der Annahme, daß die Geschwindigkeitsverteilung vor sich geht nach dem Gesetz der 7. Wurzel

$$cf = 0{,}146\, R^{-1/8}, \qquad (17)$$

haben wir eine Abbildung in logarithmischen Maßstab zusammengestellt (Fig. 2). Betrachten wir diese Abbildung näher, so sehen wir, daß die von uns ermittelte Kurve, besonders von $R = 250\,000$ an, besser mit den Versuchspunkten von Kempf und Schmidt übereinstimmt als diejenige von Kármán.

2. Über das Druckgefälle in einer glatten Rinne.

Zur Bestimmung des Druckgefälles in einer glatten Rinne existiert die Formel:

$$h = \psi \frac{l}{r} \frac{u^2}{2g}, \qquad (18)$$

wobei l = Länge der Rinne, r = der Profilradius ist. Diese Formel ist leicht mit Hilfe des Ähnlichkeitsgesetzes aus den Differentialgleichungen der Bewegung zäher Flüssigkeit abzuleiten. Als ein Nachteil dieser Formel ist der Umstand zu betrachten, daß der Koeffizient ψ, welcher nach dem Ähnlichkeitsgesetz als Funktion der Reynoldsschen Zahl R auftreten soll, nicht unmittelbar (theoretisch) aus den Gleichungen Stokes-Navier erhalten werden kann. In der Absicht, diese Lücke auszufüllen, stellt Fromm[1]) eine Reihe von Versuchen mit Flüssigkeitsströmung in einer glatten Rinne an, deren Wände, um möglichst vollkommene Glattheit zu erhalten, mit Zinkplatten bedeckt wurden; nach Bearbeitung der Ergebnisse dieser Versuche erhielt Fromm für ψ folgende empirisch-interpolierte Formel:

$$\psi = 0{,}0705\, R^{-0{,}27}. \qquad (19)$$

In derselben Abhandlung hat Fromm, theoretisch, auf Grund des Blasiusschen Gesetzes für ψ folgenden Ansatz aufgestellt:

$$\psi = 0{,}05594\, R^{-0{,}25}.$$

Diese Formel ergibt bei allen Werten von R eine gewisse Abweichung von den Versuchspunkten von Fromm. Infolge dieses Umstandes sehen wir uns genötigt den Versuch zu machen, das von uns ermittelte Gesetz für das Druckgefälle in Kreisrohren auf das Druckgefälle in einer glatten Rinne anzuwenden. Zu diesem Zweck genügt es durchaus, wie leicht ersichtlich, den

1) Siehe Anm. S. 404.

1) K. Fromm, Strömungswiderstand in rauhen Rohren. Zeitschr. f. angew. Math. u. Mechanik **3**, 343, 1923.

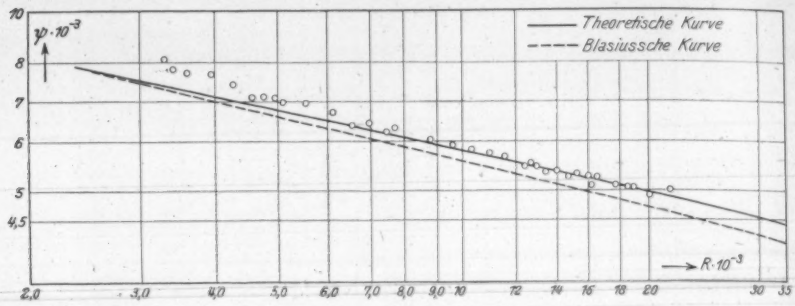


Fig. 3.

Rohrhalbmesser durch den Profilradius zu ersetzen in dem Fall, wenn die Rinne kreisförmig ist, oder durch die Hälfte der Rinnenhöhe, wenn die Rinne einen quadratischen Querschnitt hat.

Wie bekannt, ist der Profilradius r gleich $\frac{a}{2}$, wobei a = Halbmesser des Kreisrohres ist, wonach wir aus der Formel (1) für das Druckgefälle in die Rinne

$$h = 0{,}0446 \left(\frac{\nu}{ru}\right)^{1/4} \frac{l}{r} \frac{u^2}{2g}$$

haben, woher

$$\psi = 0{,}0446\, R^{-1/4}. \qquad (20)$$

Um unsere Ergebnisse mit den Versuchen von Fromm und der Formel (19) zu vergleichen, haben wir eine Figur (Fig. 3) in logarithmischem Maßstab zusammengestellt. Wie aus dieser Zeichnung ersichtlich, stimmt die von uns ermittelte Kurve bei allen Werten der Reynoldsschen Zahl besser mit den Versuchspunkten von Fromm überein, als die Blasiussche. Außerdem sehen wir bei näherer Betrachtung dieser Abbildung, daß von $R = 6500$ an die Versuchspunkte von Fromm vollständig unserer Kurve entsprechen. Dieses gestattet uns anzunehmen, daß bei der Flüssigkeitsströmung in einer glatten Rinne die Geschwindigkeitsverteilung in der Wandnähe nach dem Gesetz der 8. Wurzel und nicht nach dem der 7. stattfindet, dieses gilt nicht nur für große Reynoldssche Zahlen, wie das z. B. in Kreisrohren der Fall ist, sondern überhaupt für alle Werte von R[1]).

3. Zusammenfassung.

Die Folgerungen aus allen unseren Formeln basieren auf Formel (1); wir haben diese Formel abgeleitet, um bei der Bestimmung des Druckgefälles in Kreisrohren bei großen Reynoldsschen Zahlen diejenigen Abweichungen zu vermeiden, die in diesem Fall bei Heranziehung der Blasiusschen Formel:

$$h = 0{,}133 \left(\frac{\nu}{au}\right)^{1/4} \frac{l}{a} \frac{u^2}{2g} \qquad (21)$$

auftreten. Die Folgerung aus der Formel (21) ist das sog. Gesetz[1]) der 7. Wurzel; nach diesem Gesetz geht die Geschwindigkeitsverteilung in der Wandnähe proportional der Wurzel der 7. Potenz der Entfernung von der Wand vor sich. Dieses Gesetz hat gegenwärtig viele Anhänger. Die Verfechter[2]) dieses Gesetzes sehen die Bestätigung der Richtigkeit ihrer Auffassung hauptsächlich darin, daß das Gesetz der 7. Wurzel in verschiedenen Fällen (Reibungswiderstand einer Platte in unendlicher Flüssigkeit, rotierende Scheibe, glatte Rinne) Resultate ergibt, die verhältnismäßig gut mit denen der Versuche übereinstimmen. Was jedoch die Abweichungen anbetrifft, die in einigen Fällen nur bei großen Reynoldsschen Zahlen (Kreisrohr, rotierende Scheibe) und in einigen Fällen auch bei den Kleinstwerten von R (glatte Rinne) auftreten, so sind sie geneigt, dieselben nicht dem Umstand zuzuschreiben, daß in diesen Fällen das Gesetz der 7. Wurzel keine Gültigkeit hat, sondern der Wirkung der Rauhigkeit der Wände. Die Frage jedoch, wie diese Rauhigkeit das Gesetz des Druckgefälles und das Gesetz der Geschwindigkeitsverteilung beeinflußt, bleibt offen. Mit einem Wort, man ist der Meinung, daß das Blasiussche Gesetz nicht eine gute Interpolationsformel ist, sondern als ein genaues (exaktes)

1) Natürlich können wir dieses fürs erste nur für das Intervall behaupten, für welches wir Versuchsdata haben, das heißt für das Intervall von $R = 3500$ bis 21300.

1) L. Prandtl, Ergebnisse der Aerodynamischen Versuchsanstalt zu Göttingen. Lief. 3, S. 2. Th. v. Kármán, s. Anm. S. 404.

2) z. B. Th. v. Kármán, Über die Stabilität der Laminarströmung und die Theorie der Turbulenz. Abhandl. aus dem Aerodynam. Institut an d. Techn. Hochschule Aachen. H. 4, S. 32.

Gesetz im Falle (ideal) glatter Wände zu betrachten ist.

Es scheint uns, daß unsere Untersuchungen auf diesem Gebiete es erlauben, diese Auffassung in bedeutendem Maße zu widerlegen. In der Tat ergibt in einer ganzen Reihe von Fällen, wo das Blasiussche Gesetz Abweichungen von den Versuchsdaten aufweist, das Gesetz der 8. Wurzel nicht diese Abweichungen; dieses findet statt, z. B. in kreisförmigen Rohren von $R = 85\,000$—$90\,000$ an, dasselbe beobachtet man beim Reibungswiderstand einer dünnen Platte, im Falle einer rotierenden Scheibe und bei Bestimmung des Druckgefälles in einer glatten Rinne; und schließlich, was von unserem Standpunkte aus besonders wichtig ist, ergibt das auf die Wärmeausbreitung in Kreisrohren[1]) angewandte Gesetz der 8. Wurzel Resultate, die gut mit den Versuchen von Nusselt übereinstimmen.

Was jedoch die Frage anbetrifft, ob das Blasiussche Gesetz nicht die exakte Lösung bei ideal glatten Wänden sei, so scheint es uns, daß es schwer ist, auf diese Frage irgendeine Antwort zu geben, besonders eine positive; erstens, weil ideal glatte Wände physikalisch unmöglich sind, da „technisch" ideal glatte Wände natürlich nicht „hydrodynamisch" ideal glatt sind; zweitens, weil Versuche mit dem Druckgefälle in einer glatten Rinne darauf hinweisen, daß sogar bei kleinen Geschwindigkeiten (richtiger bei den Kleinstwerten von R), d. h. in dem Falle, wenn die Rauhigkeit der Wände keine bedeutende Wirkung ausübt, doch eine Abweichung von dem Gesetz der 7. Wurzel vorliegt.

Alle diese Tatsachen weisen zweifellos darauf hin, daß, erstens, das Blasiussche Gesetz nicht ein exaktes Gesetz für glatte Rohre ist, sondern lediglich eine gute Interpolationsformel für Reynoldssche Zahlen nicht über 90 000, und daß, zweitens, in einigen Fällen das Gesetz der 8. Wurzel den Vorzug vor dem der 7. Wurzel hat, da es Resultate ergibt, die besser mit den Versuchen übereinstimmen, als es der Fall ist bei dem Gesetz der 7. Wurzel.

Zum Schluß machen wir einen Versuch, die Wirkung der Rauhigkeit einigermaßen festzustellen. Zu diesem Zweck kommen wir wieder auf das Druckgefälle in Kreisrohren zurück. Beim Studium dieser Frage sehen wir, daß bei Werten der Reynoldsschen Zahl unter 65 000 das Blasiussche Gesetz (21) besser mit den Versuchsergebnissen übereinstimmt, als das bei Anwendung der Formel (1) der Fall ist, und daß, umgekehrt, bei Werten von R über 65 000 das Gesetz der 8. Wurzel bessere Resultate zu ergeben beginnt, als das der 7. Wurzel. Dieser Umstand ist ohne Zweifel ein Beweis, daß die Geschwindigkeitsverteilung in Kreisrohren bei einigen Werten der Reynoldsschen Zahl nach dem Gesetz der 7. Wurzel, bei anderen nach dem Gesetz der 8. Wurzel erfolgt, wobei diese Veränderung der Gesetze der Geschwindigkeitsverteilung mit der Geschwindigkeitszunahme der Flüssigkeitsströmung im Rohr zusammenhängt. Unseres Erachtens liegt der Grund dieser Veränderung der Geschwindigkeitsverteilung (in bedeutendem Maße) in der Wirkung, die die Rauhigkeit der Wand ausübt. In der Tat nimmt die Dicke der Grenzschicht bei Geschwindigkeitszunahme ab, und infolgedessen beginnt die Rauhigkeit der Wand mehr auf die Gesetze der Flüssigkeitsströmung einzuwirken.

In dem wir mit ε die mittlere Erhöhung der Rauhigkeit bezeichnen, nehmen wir an, daß bei Geschwindigkeitszunahme und bei der Abnahme der Dicke der Grenzschicht der Querdurchschnitt eines Kreisrohres sich um den Wert $= 2\pi a\varepsilon$ vermindert[1]), wobei a = Rohrhalbmesser ist. Infolge dieser Abnahme des Querdurchschnitts bei einer und derselben Geschwindigkeit in der Mitte und bei einem und demselben Flüssigkeitsverbrauch muß die mittlere Geschwindigkeit zweifellos ein wenig zunehmen; diese Zunahme der mittleren Geschwindigkeit ist auch, wie leicht ersichtlich, der Grund der Veränderung des Gesetzes der Geschwindigkeitsverteilung im Querschnitt eines Rohres. Bekannterweise ergibt das Gesetz der 7. Wurzel folgende Beziehung zwischen den Geschwindigkeiten $u = 0{,}816\,u_1$, wobei $u =$ mittlere Geschwindigkeit, $u_1 =$ die Geschwindigkeit in der Mitte, das Gesetz der 8. Wurzel $u = 0{,}836\,u_1$ ist. Jetzt haben wir für den Verbrauch:

$$Q = 0{,}816\,u_1, \pi a^2 = 0{,}836\,u_1, (\pi a^2 - 2\pi a\varepsilon),$$

woraus

$$\varepsilon = 0{,}0119\,a.$$

Diese Beziehung zeigt, daß sogar das Vorhandensein einer verhältnismäßig so kleinen relativen Rauhigkeit (bei einer solchen relativen Rauhigkeit betrachtet man das Rohr als glatt), wie

$$\frac{\varepsilon}{a} = 0{,}0119$$

vollkommen genügt, damit das Gesetz der 7. Wurzel in das Gesetz der 8. Wurzel übergeht.

1) S. Tarassenko, Über den Wärmeaustausch bei turbulenter Strömung einer Flüssigkeit oder eines Gases. Physik. Zeitschr. **30**, 252, 1929.

1) Einen analogen Gedanken, nur in einer anderen Absicht als wir, äußert auch H. Lorenz in seiner Abhandlung: „Die Wandrauhigkeit in der Strömungslehre". Phys. Zeitschr. **27**, 92, 1926.

Woronesh, Staatsuniversität, März 1929.

(Eingegangen 15. April. 1929.)

BESPRECHUNGEN.

Thompton C. Fry, Probability and its Engineering Uses. (Die Wahrscheinlichkeit und ihre technischen Anwendungen.) 8°. XIV u. 476 S. Mit 50 Fig. New York, D. Van Nostrand Company. 1928. Preis $ 7.50.

Das Werk ist in erster Linie ein Lehrbuch der Wahrscheinlichkeitsrechnung. Von den Kombinations- und Permutationsgesetzen ausgehend, gibt es zunächst eine ausführliche, leicht faßliche Darstellung der Grundlagen dieser Disziplin. Alsdann werden die Hilfsmittel aus der mathematischen Statistik behandelt, die für die Lösung praktischer Wahrscheinlichkeitsprobleme gebraucht werden: Verteilungsfunktionen, Mittelwerte und Streuungsmasse. Besonders dankenswert sind hier das ausführliche Eingehen auf die häufig vorkommenden speziellen Verteilungsfunktionen, die Darstellung der Elemente der Pearsonschen und Charlierschen Methoden, sowie das Kapitel über Anpassung von Kurven an gegebene Werte. Unter den technischen Anwendungen sind die Probleme der Telephonie besonders bevorzugt. Demgegenüber finden die wahrscheinlichkeitstheoretischen Probleme der Fabrikationskontrolle und Statistik („Großzahlforschung") hier noch wenig Berücksichtigung. Sehr interessant ist die Auswahl der physikalischen Beispiele (kinetische Gastheorie, Schottky-Effekt). Die Formel- und Tabellenzusammenstellung am Schluß des Werkes dürfte dem praktisch Arbeitenden außerordentlich nützlich sein.

Das Buch bringt eine Fülle wichtigen Materials in anschaulicher, leicht verständlicher Darstellung und wird sowohl dem Anfänger bei einer ersten Einarbeitung in das neue Gebiet als auch dem Fortgeschrittenen bei seinen Arbeiten wertvolle Dienste leisten. H. C. Plaut.

Th. Vahlen, Deviation und Kompensation. 188 S. Mit 27 Abb. im Text. Braunschweig, Fr. Vieweg u. Sohn. 1929. Geh. RM 7.60, geb. RM 9.60.

Wie der Untertitel „Neue Grundlegung der Theorie, Neue Anwendungen auf die Praxis" bereits anzeigt, hat der Verfasser sich zum Ziel gesetzt, die Theorie der Schiffskompasse und ihre Anwendungen auf die Praxis, soweit es sich um die sog. Deviation (d. h. die Abweichung der Kompaßnadel aus dem magnetischen Meridian) und ihre Kompensation handelt, übersichtlicher und exakter als dies bisher der Fall war zu entwickeln. Dazu mußte in einem Wust von Formeln und von zum Teil unrichtigen Überlegungen Ordnung geschaffen und vieles sogar ganz neu aufgebaut werden. Zugleich aber sollte die Darstellung leicht verständlich bleiben und an Vorkenntnissen nicht mehr voraussetzen, als etwa bei einem klugen und gebildeten Seemann vorausgesetzt werden kann. Die Überwindung der unvermeidlichen mathematischen Komplikationen gelingt hauptsächlich durch Verwendung — übrigens ganz einfacher — Matrizenrechnungen, die erstmalige Beantwortung wichtiger Fragen durch eine klare Herausarbeitung der grundlegenden Unterschiede, die zwischen dem „festen" und dem „flüchtigen" Magnetismus bestehen. Aus dem Inhalt seien hervorgehoben die eingehende Diskussion der Theorie der neun Stäbe, die Einführung einer dritten Hauptlage für kompensierende Stäbe, die strenge Behandlung des Poissonschen Theorems und die Behandlung auch Nicht-Poissonscher Fälle. Wer dies Buch und in seiner Vorrede von dem schweren Schicksal liest, das den Verfasser getroffen hat, wird mit Dank und Achtung seine Rückkehr zu fruchtbarer wissenschaftlicher Tätigkeit begrüßen. R. Seeliger.

Tagesereignisse.

Die ACHEMA VI, Ausstellung für chemisches Apparatewesen, Frankfurt am Main, 10. bis 22. Juni 1930, hat soeben ihren Prospekt herausgegeben. Er gibt ein anschauliches Bild von dem zu erwartenden Umfang und der Bedeutung der kommenden ACHEMA VI 1930 in Frankfurt und kann kostenlos durch die Achema-Geschäftsstelle der Dechema, Deutschen Gesellschaft für chemisches Apparatewesen, Seelze bei Hannover, bezogen werden.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Ernannt: Der Assistant Professor an der Princeton University Dr. E. U. Condon zum Professor der Theoretischen Physik an der University of Minnesota in Minneapolis.

Ehrung: Der ord. Professor der Mathematik an der Universität Leipzig Dr. Leon Lichtenstein wurde zum auswärtigen Mitglied der Polnischen Akademie der Wissenschaften in Krakau ernannt.

In den Ruhestand: Der ord. Professor für technische Chemie an der Technischen Hochschule Aachen Dr. Oskar Rau.

Gestorben: Der ord. Professor der Chemie an der New York University John Alfred Mandel.

Angebote.

Junger Physiker,

in Vakuumtechnik erfahren,

für selbständiges Arbeiten von großem industriellen Werk **gesucht.** Offerten u. **F. W. T. 232 durch Rudolf Mosse, Frankfurt am Main.**

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. F. Harms in Würzburg. — Verlag S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig